

对利用动态光散射法测量颗粒粒径和液体黏度的改进

张颖 郑宇 何茂刚

Improvement of dynamic light scattering method for measurement of particle diameter and liquid viscosity

Zhang Ying Zheng Yu He Mao-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 167801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180271

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180271>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于自发瑞利-布里渊散射的氮气体黏滞系数的测量](#)

Measurement of bulk viscosity of nitrogen based on spontaneous Rayleigh-Brillouin scattering

物理学报.2018, 67(7): 077801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172438>

[气体自发瑞利-布里渊散射的理论分析及压强反演](#)

Theoretical analyses of gaseous spontaneous Rayleigh-Brillouin scattering and pressure retrieving

物理学报.2018, 67(3): 037801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171672>

[利用自发布里渊散射测量液体声速](#)

Speed of sound measurement from spontaneous Brillouin scattering

物理学报.2015, 64(3): 037801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.037801>

[液态 Sn-Cu 钎料的黏滞性与润湿行为研究](#)

Viscosities and wetting behaviors of Sn-Cu solders

物理学报.2013, 62(8): 086601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.086601>

对利用动态光散射法测量颗粒粒径和液体黏度的改进*

张颖 郑宇 何茂刚†

(西安交通大学, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049)

(2018年2月2日收到; 2018年5月22日收到修改稿)

光散射技术通过测量悬浮液中布朗运动颗粒的平移扩散系数, 得到颗粒流体力学直径或液体黏度. 本文由单参数模型入手, 建立了低颗粒浓度下, 单颗粒平移扩散系数与颗粒集体平移扩散系数和颗粒浓度之间的线性依存关系并将其引入光散射法中, 从而对现有的测量方法进行了改进. 改进后的测量方法可实现纳米尺度球型颗粒标称直径的测量和液体黏度的绝对法测量. 以聚苯乙烯颗粒+水和二氧化硅颗粒+乙醇两个分散系为参考样本, 通过实验, 验证了改进后方法的可行性. 此外, 还针对上述两个分散系, 实验探讨了温度和颗粒浓度对颗粒集体平移扩散系数的影响规律, 发现聚苯乙烯颗粒+水分散系中, 颗粒间相互作用表现为引力; 二氧化硅颗粒+乙醇分散系中, 颗粒间相互作用表现为斥力. 讨论了颗粒集体平移扩散系数随颗粒浓度变化规律与第二渗透维里系数的关系.

关键词: 动态光散射, 平移扩散系数, 粒径, 黏度

PACS: 78.35.+c, 66.20.-d

DOI: 10.7498/aps.67.20180271

1 引言

布朗运动是液体分子处于不停顿、无规则热运动的宏观表现. 悬浮液中, 布朗运动颗粒的动态特性决定于颗粒的结构性质及颗粒间的流体动力学作用, 其扩散特性可由平移扩散系数和旋转扩散系数描述. 颗粒为规则球形时, 旋转运动可忽略.

动态光散射(dynamic light scattering, DLS)技术, 也称光子相关光谱, 是一种测量光强波动特性随时间变化的光学检测技术, 可通过光强涨落特征分析得到悬浮液中布朗运动颗粒的平移扩散系数, 进而得到颗粒的粒径信息. DLS具有准确、快速、可重复性好等优点, 已经成为微纳米尺度颗粒粒径测量中普遍采用的方法^[1-6]. DLS技术应用于液体黏度测量大体始于20世纪80年代. 1981年, Phiilles等^[7]利用DLS首次测量了水-

甘油混合物的黏度. 之后, Saad等^[8]以及Will和Leipertz^[9-12]分别从颗粒适配性和散射光路设计等方面对该方法进行了拓展研究. 目前, DLS已实现对多种烃/醇类物质黏度的测量, 近几年也逐渐应用到了抗体蛋白、血清蛋白等大分子生物制剂的黏度测量中^[13-15]. 相比于毛细管法和旋转法等经典黏度测量方法, DLS的优势在于非侵入式测量、样品用量少、测量时间快、黏度测量范围大.

然而, 就已有的关于DLS测量粒径的研究报道来看, 目前该方法测量得到的均是颗粒的流体力学直径, 无法用来测量颗粒的真实粒径^[1-6,16,17]. 究其原因在于: DLS测量过程中, 待测悬浮液内的颗粒间必然存在相互作用, 测量中得到的是颗粒的集体平移扩散系数, 无法得到单颗粒的平移扩散系数. 这也使得DLS测量液体黏度时必须采用相对测量法以提高其测量精度. 基于此, 本文引入单参数模型, 建立了低颗粒浓度下单颗粒平移扩散系数

* 国家自然科学基金(批准号: 51576161)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: XJTU-GJQY-001)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mghe@mail.xjtu.edu.cn

与集体平移扩散系数和颗粒浓度之间的线性关系,对DLS的测量原理进行了改进.改进后的测量原理可以通过回归法得到理想稀薄悬浮液中单颗粒的平移扩散系数,进而得到颗粒的真实粒径.同时,改进后的测量原理也实现了液体黏度的绝对测量,有效地提高了测量精度并降低了实验强度.

2 测量原理

2.1 现有测量原理概述及分析

动态光散射法测量颗粒粒径和液体黏度均来源于对悬浮液中球型颗粒平移扩散系数的测量.假设一单分散体系中分散着数密度为 N 的若干微小颗粒,颗粒的自由运动会使其在分散系内的局部数密度发生变化,在局部数密度梯度的作用下,分散系内颗粒发生自由扩散.描述这一扩散过程的方程为

$$\frac{\partial N(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 N(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

式中 D 为颗粒的扩散系数.根据 Einstein^[18] 扩散理论,扩散过程的驱动力为渗透压梯度,阻力为颗粒与流体分子间的摩擦力,故扩散系数 D 可表示为

$$D = b \left(\frac{\partial \Pi}{\partial N} \right)_{T,P}, \quad (2)$$

式中 Π 为渗透压; b 为颗粒的迁移率,用于衡量摩擦力的大小.当忽略颗粒间相互作用时,渗透压可由范特霍夫方程表示^[19]:

$$\Pi_0 = N k_B T, \quad (3)$$

式中 Π_0 为忽略颗粒间相互作用时的渗透压, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度.若颗粒为标准球形,迁移率可采用 Stokes 表达形式:

$$b_0 = \frac{1}{3\pi\eta d_0}, \quad (4)$$

式中 b_0 为标准球形颗粒的迁移率, d_0 为球型颗粒的标称直径, η 为悬浮液液体组分的动力黏度.综合(2)—(4)式,可得 Stokes-Einstein 方程:

$$\eta = \frac{k_B T}{3\pi d_0 D_0}, \quad (5)$$

式中 D_0 为单颗粒的平移扩散系数.由(5)式可见,通过平移扩散系数 D_0 可获得颗粒粒径与流体黏度信息,即在测量得到平移扩散系数 D_0 的前提下,当已知分散系液体组分黏度时,可计算得到分散系中

颗粒的标称直径 d_0 ;反之可以得到液体组分的黏度.这就是动态光散射法测量颗粒粒径或液体黏度的基本原理.

这里需要讨论的是,方程(5)成立有两个重要条件:一是颗粒为标准球形;二是悬浮液被无限稀释,即流体中仅分散着一个颗粒.但实际测量中,流体中必然分布着一定浓度的颗粒,观测的实际上是若干颗粒的整体布朗运动情况,即测量得到的是颗粒的集体平移扩散系数 D_P .数据处理过程中,采用如下 Stokes-Einstein 关系式的表达形式作为测量方程^[20]:

$$\eta = \frac{k_B T}{3\pi d D_P}, \quad (6)$$

式中 d 为颗粒的流体力学直径.颗粒的流体力学直径与颗粒间相互作用力有关.在理想稀薄悬浮液中,颗粒间没有相互作用,颗粒的流体力学直径 d 与颗粒的标称直径相等,此时单个颗粒的布朗运动用 D_0 描述;当流体中分布着若干颗粒时,由于颗粒间相互作用,颗粒的流体力学直径 d 与颗粒的标称直径相差较大,此时颗粒的整体布朗运动用 D_P 描述^[21].

实际测量过程中,由于无法制备单颗粒的悬浮液样品,使得光散射法测量得到的均是颗粒的流体力学直径,无法获取颗粒的真实粒径.就液体黏度测量而言,目前的动态光散射黏度测量均采用相对测量的方法,即先在黏度已知的液体试剂中对颗粒的流体力学直径进行标定并将其作为常数处理,之后将颗粒加入待测液体进行黏度测量.这个过程中,忽略了颗粒的流体力学直径随试剂种类及其在试剂中的浓度变化而发生的变化,使得现有的实验方法存在着明显的原理性缺陷,同时也会给实验带来不可避免的测量偏差.

2.2 单参数模型

Finsy^[21] 在利用动态光散射法研究颗粒间相互作用时发现,悬浮液中颗粒的集体平移扩散系数 D_P 与单颗粒的平移扩散系数 D_0 和颗粒浓度 ϕ 间存在着一定的函数关系,并基于此建立了单参数模型 (One-Parameter Models):

$$D_P = D_0 \left[1 + \left(\lambda + \frac{2B_2}{v} \right) \phi + \dots \right]. \quad (7)$$

为获取单颗粒的平移扩散系数 D_0 ,并由此准确得到颗粒粒径及流体黏度,本文将单参数模型引

入动态光散射测量方法中, 具体推导如下. 当颗粒在待测试剂中的浓度达到一定程度时, 颗粒间相互作用可通过渗透压 Π 和迁移率 b 表示为颗粒数密度的函数:

$$\Pi = k_B T(N + B_2 N^2 + o(N^2)), \quad (8)$$

$$b = b_0(1 + \lambda\phi + o(\phi)), \quad (9)$$

式中 B_2 为第二渗透维里系数, λ 为迁移率线性相关系数, ϕ 为颗粒的水力学体积分数, 与颗粒的数密度 N 存在以下关系:

$$\phi = \frac{\pi d^3}{6} N = vN, \quad (10)$$

式中 v 表示单个球形颗粒的体积. 当忽略颗粒间的相互作用力, 且颗粒为标准球形时, (8) 和 (9) 式可分别简化为如 (3) 和 (4) 式的形式. 结合 (8)—(10) 式可见, 渗透压 Π 和迁移率 b 均可表示为关于颗粒的水力学体积分数 ϕ 的函数, 而 ϕ 是关于颗粒数密度 N 的函数. 颗粒的数密度是指单位体积内颗粒的数量, 除以阿伏伽德罗常数 N_A 即为颗粒的体积摩尔浓度 m , 即 $m = N / N_A$.

由此可见, ϕ 是与颗粒体积浓度 φ 线性相关的物理量, 结合上文扩散系数表达式 (2), 在恒温、恒压条件下对渗透压 Π 关于 N 求导, 可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial N}\right)_{T,P} &= k_B T(1 + 2B_2 N + o(N)) \\ &= k_B T \left[1 + 2B_2 \frac{\varphi}{v} + o\left(\frac{\varphi}{v}\right)\right]. \end{aligned} \quad (11)$$

将 (9) 和 (11) 式代入 (2) 式, 可得

$$D_P = b_0(1 + \lambda\varphi + o(\varphi))k_B T \left[1 + 2B_2 \frac{\varphi}{v} + o\left(\frac{\varphi}{v}\right)\right]. \quad (12)$$

进一步整理可得:

$$D_P = k_B T b_0 \left[1 + \left(\lambda + \frac{2B_2}{v}\right)\varphi + o(\varphi)\right]. \quad (13)$$

基于 (13) 式, 本文对集体平移扩散系数 D_P 与单颗粒的平移扩散系数 D_0 和颗粒浓度 φ 的关系进行了实验研究. 选取聚苯乙烯颗粒+水分散系和二氧化硅颗粒+乙醇分散系作为样本分散系, 在常压、293.15 K 下测量得到了不同颗粒浓度下, 颗粒的集体平移扩散系数, 如图 1 和图 2 所示. 发现在低颗粒浓度条件下, 颗粒的集体平移扩散系数与颗粒浓度成近似线性关系 [2,20,22]. 因此, 对 (13) 式进行了简化处理, 忽略了其高阶项 $o(\varphi)$, 进而得到了

分散系中颗粒集体平移扩散系数 D_P 与单颗粒的平移扩散系数 D_0 和颗粒体积浓度 φ 的线性关系如下:

$$D_P = D_0(1 + k_D \varphi) \left(k_D = \lambda + \frac{2B_2}{v}\right), \quad (14)$$

式中 k_D 为关于集体平移扩散系数 D_P 与颗粒的体积浓度 φ 的线性独立系数, 反映了颗粒间的相互作用. 当 φ 趋于零时, D_P 趋于 D_0 , 颗粒间的相互作用力为零, 颗粒的流体力学直径等于其标称直径. λ 为线性浓度系数, B_2 为第二渗透维里系数.

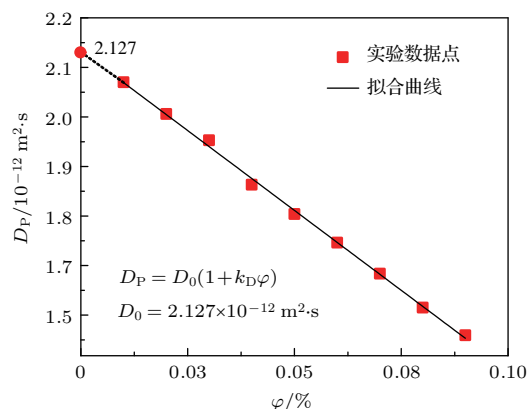


图 1 聚苯乙烯颗粒在水中的集体平移扩散系数
Fig. 1. D_P of polystyrene particle in water.

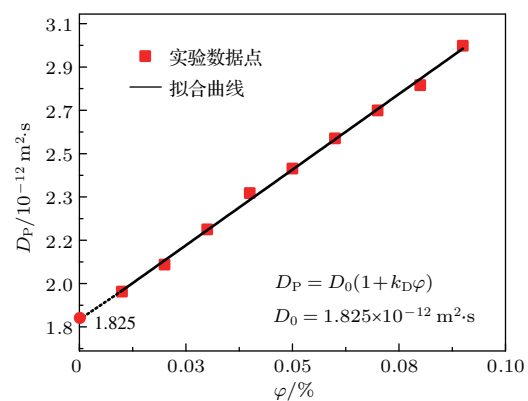


图 2 二氧化硅颗粒在乙醇中的集体平移扩散系数
Fig. 2. D_P of silica particle in alcohol.

联合 (5) 式和 (14) 式, 通过制备一系列浓度的颗粒+液体样品的分散系, 测得不同浓度下的该分散系中颗粒的集体平移扩散系数 D_P , 并将其与颗粒浓度数据通过 (14) 式进行拟合, 可得到单颗粒的平移扩散系数 D_0 , 进而直接利用 (5) 式所示的 Stokes-Einstein 方程直接获取悬浮液中的颗粒粒径或液体样品黏度信息.

3 测量技术及实验装置

3.1 测量技术

微小颗粒分散在流体中, 颗粒会受到周围流体分子的连续撞击而做无规则的布朗运动, 当有一束激光透射流体时, 分散在流体中的微小颗粒会引发散射现象. 由于微小颗粒布朗运动的持续性, 在某一散射角 θ 处观测到的散射光光强 $I(t)$ 随时间涨落, 其时间自相关函数 $G(\tau)$ 可表示为

$$G(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle, \quad (15)$$

式中 $I(t)$ 为散射光光强, τ 为相关时间, $\langle (\dots) \rangle$ 表示 (\dots) 的时间平均值. 对于颗粒形状、粒径等分布均一的单分散系, $G(\tau)$ 可表示为相关时间的指数衰减函数形式(如图 3 所示):

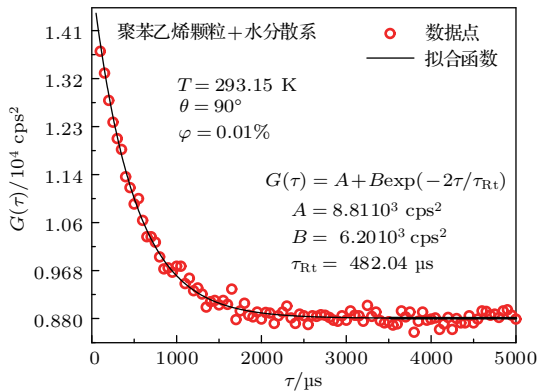


图 3 散射光自相关函数实验曲线

Fig. 3. Typical photon correlation function.

$$G(\tau) = A + B \exp(-2\tau/\tau_{Rt}), \quad (16)$$

式中 A 为相关函数的基线; B 为比例系数. τ_{Rt} 为衰减时间常数, 与表征颗粒布朗运动的集体平移扩散系数 D_P 有如下关系:

$$\tau_{Rt} = D_P q^2 \left(q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \right), \quad (17)$$

式中 q 为散射矢量的模, n 为样品折射率, λ_0 为光在真空中的波长, θ 为散射角.

3.2 测量装置

实验装置如图 4 所示, 本文选用的激光器为单纵模固体激光器(波长 532 nm, 功率 300 mW), 激光通过偏振分光棱镜产生稳定的垂直偏振光, 之后依次通过可调衰减片衰减、透镜汇聚后射入散射池, 激发待测流体产生散射现象. 根据 Jaeger 等^[2] 在研究动态光散射测粒径时, 对散射角范围 60° — 120° 的选取建议, 本文测量时选取的散射角度为 90° . 散射光依次经过两个孔径 1 mm、相距 3.25 m 的光阑组成的相干光路(孔径比为 0.46), 确保较大的信噪比^[23]. 散射光由光子计数器接收并转化为幅值一定的数字脉冲晶体管-晶体管逻辑(TTL)信号, 最后由数字相关器对该信号进行采集与自相关运算处理. 本文选用的数字相关器的最快采样时间为 25 ns, 最大物理通道为 522 两个. 实验本体选用 $(10 \times 10 \times 40)$ mm 的四通石英比色皿. 温度测量采用二等标准铂电阻温度传感器, LabVIEW 程序进行温度数据采集.

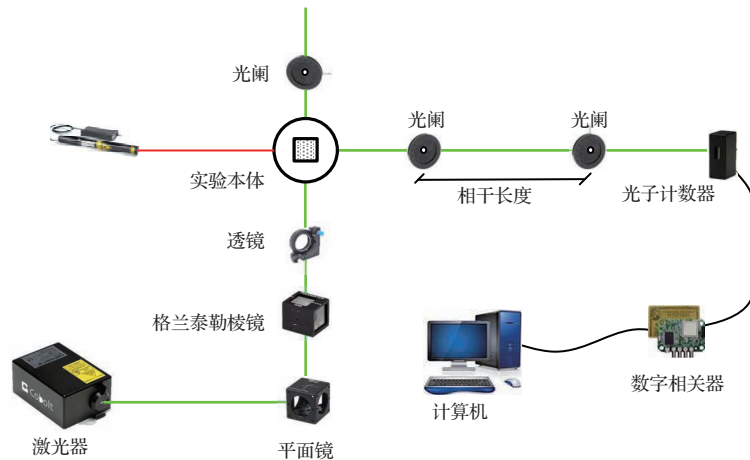


图 4 动态光散射法光电系统

Fig. 4. Sketch of dynamic light scattering system.

4 测量结果与讨论

4.1 实验结果与讨论

利用上述动态光散射法实验系统, 通过实验对改进后的实验原理进行了验证. 选取的样品包括: 聚苯乙烯球型颗粒和二氧化硅球型颗粒, 其特征参数列于表 1; 液体样品包括去离子水和乙醇, 其

中水为 ACS 级, 乙醇为 GR 级. 分别制备了颗粒浓度为 0.01%—0.09% 范围内 (浓度梯度为 0.01%) 的聚苯乙烯颗粒 + 水分散系和二氧化硅颗粒 + 乙醇分散系. 在 293.15 K、常压条件下对上述两种分散系在各个体积浓度下的集体平移扩散系数进行多次独立测量, 取其平均值作为测量结果, 如表 2 和表 3 所列.

表 1 样品颗粒参数
Table 1. Parameters of probe particle.

	粒径/nm	密度/g·cm ⁻³	折射率/20 °C	固含量/%	均一性/%
聚苯乙烯颗粒	200	1.05	1.59	5	3
二氧化硅颗粒	200	2.20	1.45	5	3

表 2 293.15 K, 聚苯乙烯颗粒在水中的集体平移扩散系数值 *
Table 2. D_P of polystyrene particle in water at $T = 293.15$ K.

$\varphi / \%$	$D_P / 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$					$D_0 / 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$
	1 次测量	2 次测量	3 次测量	4 次测量	平均值	
0.01	2.076	2.058	2.038	2.057	2.057	
0.02	1.982	1.986	1.990	1.989	1.987	
0.03	1.928	1.927	1.928	1.930	1.928	
0.04	1.828	1.818	1.838	1.836	1.830	
0.05	1.757	1.765	1.758	1.779	1.765	2.127
0.06	1.704	1.707	1.690	1.704	1.701	
0.07	1.630	1.626	1.643	1.630	1.632	
0.08	1.557	1.556	1.560	1.555	1.557	
0.09	1.497	1.492	1.496	1.497	1.495	

* 注: 温度测量不确定小于 ± 0.01 K

表 3 293.15 K, 二氧化硅颗粒在乙醇中的集体平移扩散系数值 *
Table 3. D_P of silica particle in alcohol at $T = 293.15$ K.

$\varphi / \%$	$D_P / \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$					$D_0 / 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$
	1 次测量	2 次测量	3 次测量	4 次测量	平均值	
0.01	1.945	1.947	1.948	1.946	1.946	
0.02	2.055	2.064	2.063	2.053	2.059	
0.03	2.207	2.197	2.228	2.188	2.205	
0.04	2.353	2.364	2.354	2.352	2.356	
0.05	2.433	2.442	2.501	2.457	2.458	1.825
0.06	2.577	2.573	2.606	2.578	2.583	
0.07	2.700	2.701	2.695	2.701	2.699	
0.08	2.807	2.792	2.812	2.807	2.805	
0.09	2.977	2.941	3.009	2.948	2.969	

* 注: 温度测量不确定小于 ± 0.01 K

聚苯乙烯颗粒在水中和二氧化硅颗粒在乙醇中的集体平移扩散系数 D_P 随颗粒体积浓度的变化如图 1 和图 2 所示. 采用 (14) 式所示关系, 利用最小二乘法进行线性拟合, 得到聚苯乙烯颗粒在水中的单颗粒平移扩散系数 $D_0 = 2.127 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$ 、二氧化硅颗粒在乙醇中的单颗粒平移扩散系数 $D_0 = 1.825 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}$.

利用上述单颗粒平移扩散系数分别得到实验中聚苯乙烯颗粒和二氧化硅颗粒粒径. 粒径计算过程中, 水和乙醇黏度值由美国国家标准技术研究所发布的流体热物理性质标准数据库 (NIST Standard Reference Database 23 REFPROP 9.1) 计算得到 [24]. 293.15 K, 常压下, 水和乙醇黏度值分别为 1.0016 mPa·s, 1.1959 mPa·s, 计算得到标称直径均为 200 nm 的聚苯乙烯和二氧化硅颗粒的粒径, 分别为 201.56 nm 和 196.72 nm, 颗粒粒径测量结果与样品提供商提供的标称直径的偏差分别为 0.78% 和 1.64%. 图 5 和图 6 给出了聚苯乙烯颗粒和二氧化硅颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 的扫描图像, 测得的结果与扫描结果基本一致.

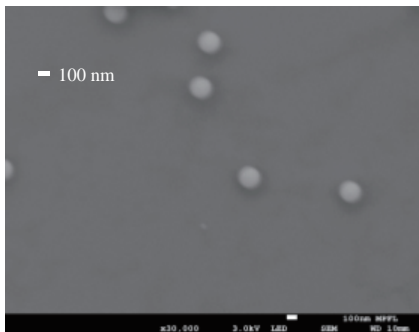


图 5 聚苯乙烯颗粒 SEM 电镜扫描结果
Fig. 5. SEM result of polystyrene particle.

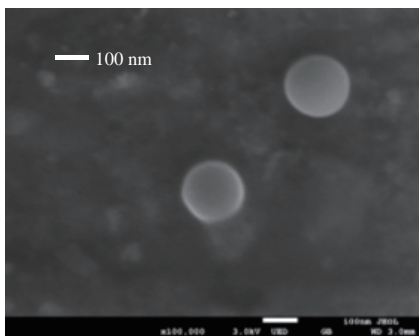


图 6 二氧化硅颗粒 SEM 电镜扫描结果
Fig. 6. SEM result of silica particle.

在获得单颗粒平移扩散系数 D_0 后, 可直接用 (5) 式作为光散射黏度测量的工作方程. 将上

述两个分散系的单颗粒平移扩散系数 D_0 和颗粒的标称直径代入 (5) 式, 计算得到常压、293.15 K 下水和乙醇的黏度实验值分别为 1.009 mPa·s 和 1.177 mPa·s. 表 4 列出了近年来不同学者利用各种方法获取的常压、293.15 K 下水和乙醇的黏度实验值; 与本文水和乙醇的黏度实验结果的对比情况见表 5. 从表 5 中可以看出, 常压、293.15 K 下, 水的测量值与文献值间的相对偏差绝对平均值为 0.63%, 其中与国际水蒸气性质协会 (IAPWS) 的推荐值 1.002 mPa·s 比较 [25], 相对偏差为 0.70%; 乙醇的测量值与文献值间的相对偏差绝对平均值为 0.40%.

表 4 水和乙醇在常压、293.15 K 下的黏度值实验数据
Table 4. Viscosity data of water and alcohol at $T = 293.15 \text{ K}$ and $p = 0.1 \text{ MPa}$.

试剂	作者	发表时间	测量方法	不确定度/%
水	Zhang [26]	2004	毛细管	0.1
	Domínguez [27]	2007	双毛细管法	0.6
	Gong [28]	2011	毛细管	0.5
	Xu [29]	2015	毛细管	1
乙醇	Kumaga [30]	1998	毛细管	1.3
	Fang [31]	2005	毛细管	0.2
	Fang [32]	2015	落球法	0.5

表 5 水和乙醇在常压、293.15 K 下黏度值与文献值对比 *
Table 5. Experimental viscosity and literature data at $T = 293.15 \text{ K}$ and $p = 0.1 \text{ MPa}$.

试剂	动力黏度/mPa·s		$100 \times \frac{\eta_{\text{本文}} - \eta_{\text{文献}}}{\eta_{\text{文献}}} / \%$
	本文测量值	文献实验值	
水	1.009	1.002 [25,26]	0.70
		1.003 [27]	0.60
		1.004 [28]	0.50
		1.002 [29]	0.70
		AARD	0.63
乙醇	1.177	1.184 [30]	-0.59
		1.170 [31]	0.60
		1.177 [32]	0.00
		AARD	0.40

* 注: $\text{AARD}/\% = \frac{100}{N} \sum_i \left| \frac{\eta_{\text{本文}}}{\eta_{\text{文献},i}} - 1 \right|$

由上述测量结果对比可见, 本文测量结果与文献值之间存在一定的偏差. 分析造成偏差的主要原因如下: 1) 颗粒团聚, 本文实验前均将分散系置于超声波振荡仪中振荡一定时间(通常大于 30 min), 但即便如此, 也无法保证颗粒在分散系中不会出现颗粒团聚现象, 如图 7 所示; 严重的颗粒团聚会使测得的 D_P 急剧减小; 2) 流体分子渗入探测颗粒带来的颗粒溶胀效应; 3) 颗粒在液体样品中可能存在分布不均匀情况, 局部浓度过高会导致多重散射的现象.

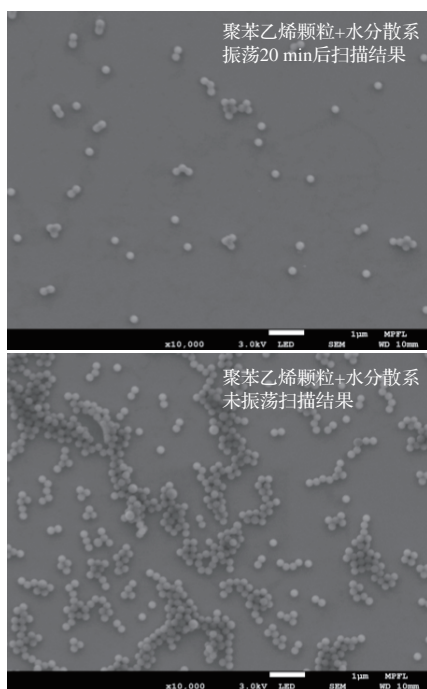


图7 颗粒团聚现象

Fig. 7. Agglomeration of particles.

4.2 悬浮液中颗粒间的相互作用

悬浮液中的颗粒受到三种力的作用^[20]. 第一种称为布朗力, 描述液体分子对颗粒碰撞的布朗力的典型涨落时间(characteristic fluctuation time)为

$$\tau_B = M\zeta_0^{-1}, \quad (18)$$

式中 M 为颗粒的质量, ζ_0 理想稀薄悬浮液中颗粒的摩擦系数,

$$\zeta_0 = 6\pi\eta a, \quad (19)$$

式中 η 为液体黏度, a 为颗粒半径.

第二种力源于颗粒间的直接相互作用, 可用涨落时间 τ_I 描述. 对带电颗粒而言, 是指颗粒间的库

仑力, 对不带电颗粒而言, 当颗粒不带电时, 这部分力非常小, 可以忽略.

第三种力与水力学相互作用有关, 用来描述液体中的颗粒在运动时颗粒间的相互作用, 涨落时间可近似表示为

$$\tau_H \approx \rho L^2 \eta^{-1}, \quad (20)$$

式中 ρ 为液体密度, L 为颗粒间距离.

因此最后探测得到的衰减时间常数 τ 主要是 τ_B, τ_H 综合影响的结果, 与颗粒扩散系数之间的关系如(17)式所示. 从上述三式可以看出, 布朗力的大小与颗粒质量以及颗粒与流体间的摩擦有关, 水力学相互作用力的大小与颗粒间距离和液体的密度有关. 三种力的综合作用使颗粒在液体中的粒径特征与其真实粒径存在差异, 但其共同作用可定性描述为吸引或排斥. 本文在对动态光散射法颗粒粒径和液体黏度测量改进的过程中, 测得颗粒的集体平移扩散系数随颗粒浓度变化可以初步反映出颗粒间主要的相互作用情况.

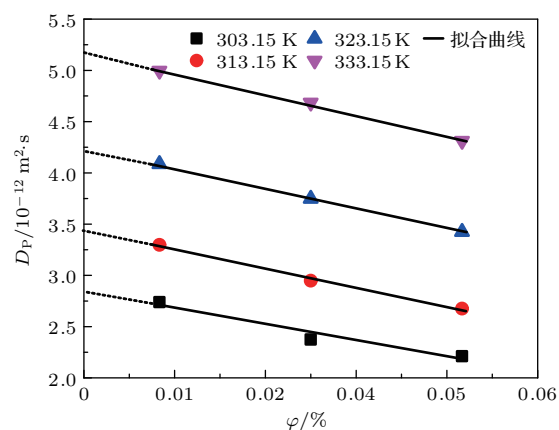


图8 不同温度下聚苯乙烯颗粒在水中的集体平移扩散系数
Fig. 8. D_P of polystyrene particle in water at difference temperatures.

由图 1 和图 2 可见, 对聚苯乙烯颗粒 + 水分散系, 颗粒浓度越大, 集体平移扩散系数 D_P 越小, 表明在该分散系中颗粒间的作用力体现为吸引力; 对二氧化硅颗粒 + 乙醇分散系, 颗粒浓度越大, 集体平移扩散系数 D_P 越大, 表明该分散系中颗粒间的作用力体现为排斥力. 此外, 本文对不同温度下上述两个分散系的集体平移扩散系数进行了测量, 实验结果如图 8 和图 9 所示. 不同温度下, 颗粒的集体平移扩散系数随颗粒浓度的线性关系依然存在; 随着温度升高, 颗粒的集体平移扩散系数显著增

大,且颗粒在理想稀薄悬浮液中的平移扩散系数呈现增大趋势.通过实验证实了在理想稀薄悬浮液情况下,随着温度的升高,液体分子对做布朗运动的颗粒摩擦阻力降低,颗粒布朗运动加剧.

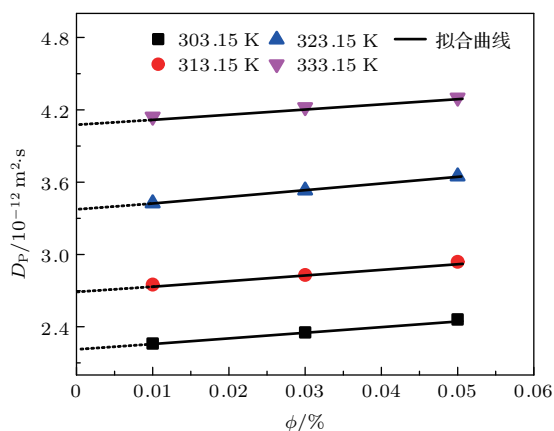


图9 不同温度下二氧化硅颗粒在乙醇中的集体平移扩散系数

Fig. 9. D_p of silica particle in alcohol at difference temperatures.

由(14)式推导过程可见,线性独立系数 k_D 与体系第二渗透维里系数 B_2 有关.由图1,图2,图8,图9可见,实验图像中 k_D 的值决定图像的斜率.因此本文测量拟合得到的 k_D 是一个与第二渗透维里系数有关的量.

5 结论

本文对现有的光散射探测悬浮液颗粒运动特性的实验原理进行了推导,发现现有的实验方法无法实现颗粒标称直径的测量和液体黏度的绝对法测量.因此,本文基于单参数模型,建立了颗粒平移扩散系数与浓度的线性数学关系,改进了现有的光散射法测量原理.实验研究了聚苯乙烯颗粒+水悬浮液和二氧化硅颗粒+乙醇悬浮液两个分散系,得到了聚苯乙烯颗粒和二氧化硅颗粒的真实粒径值,二者与样品提供商的标称直径的偏差分别为0.78%和1.64%.同时,得到了常压、293.15 K下水和乙醇的黏度值,与文献值比较,偏差均小于1%.进而验证了改进后的测量原理的正确性.为进一步研究悬浮液颗粒的运动特性,本文还测量了聚苯乙烯颗粒+水悬浮液和二氧化硅颗粒+乙醇悬浮液在常压、303.15—333.15 K温度范围内,不同颗粒体积浓度下的颗粒平移扩散系数,实验结果反映了聚苯乙烯颗粒+水分散系中颗粒间相互作用表现

为引力;二氧化硅颗粒+乙醇分散系中,颗粒间相互作用表现为斥力;实验图像中的斜率与第二渗透维里系数有关.

参考文献

- [1] Glatter D T O, Sieberer D I J, Schnablegger H 1991 *Part. Part. Syst. Charact.* **8** 274
- [2] Jaeger N D, Demeyere H, Foord R, Sneyers R, Vanderdeelen J, Meeren P V D, Laethem M V 1991 *Part. Part. Syst. Charact.* **8** 179
- [3] Foord R, Jaeger N D 1991 *Part. Part. Syst. Charact.* **8** 187
- [4] Foord R, Jaeger N D, Sneyers R, Geladé E 1992 *Part. Part. Syst. Charact.* **9** 125
- [5] Foord R, Deriemaeker L, Jaeger N D, Sneyers R, Vanderdeelen J, Meeren Pvd, Demeyere H, Stone-Masu J, Haestier A, Clauwaert J, Wispelaere W D, Gillioen P, Steyfkens S, Geladé E 1992 *Part. Part. Syst. Charact.* **10** 118
- [6] Krahn D I W, Luckas D I M, Lucas D I K 1988 *Part. Part. Syst. Charact.* **5** 72
- [7] Phihlles G D H 1981 *J. Phys. Chem.* **85** 2838
- [8] Saad H, Bae Y C, Gulari E 1988 *Langmuir* **1** 63
- [9] Will S, Leipertz A 1993 *Appl. Opt.* **21** 3913
- [10] Will S, Leipertz A 1995 *Int. J. Thermophys.* **2** 433
- [11] Will S, Leipertz A 1997 *Int. J. Thermophys.* **6** 1339
- [12] Will S, Leipertz A 1999 *Int. J. Thermophys.* **3** 791
- [13] He F, Becker G W, Litowski J R, Narhi L O, Brems D N, Razinkov V I 2010 *Anal. Biochem.* **399** 141
- [14] Amin S, Rega C A, Jankevics H 2012 *Rheol. Acta* **51** 329
- [15] Wagner M, Reiche K, Blume A, Garidel P 2013 *Pharm. Dev. Technol.* **4** 963
- [16] Kroner G, Fuchs H, Tatschl R, Glatter O 2003 *Part. Part. Syst. Charact.* **20** 111
- [17] Yamaguchi T, Azuma Y, Okuyama K 2006 *Part. Part. Syst. Charact.* **23** 188
- [18] Einstein A 1908 *Z. Electrochem.* **14** 235
- [19] Finsy R, Devriese A, Lekkerkerker H 1980 *J. Chem. Soc. Pakistan* **76** 767
- [20] Robert P 1985 *Dynamic Light Scattering* (New York and London: Plenum Press) pp85–179
- [21] Finsy R 1990 *Part. Part. Syst. Charact.* **7** 74
- [22] Smidt J H D, Crommelin D J A 1991 *Int. J. Pharmaceut.* **77** 261
- [23] Yang H, Zheng G, Li M C, Chen J B 2008 *Acta Photo. Sin.* **37** 1539 (in Chinese) [杨晖, 郑刚, 李孟超, 陈家璧 2008 光子学报 **37** 1539]
- [24] Huber M L, Perkins R A, Laesecke A, Friend D G, Sengers J V, Assael M J, Metaxa I M, Vogel E, Mares R, Miyagawa K 2009 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38** 101
- [25] I A P W S, Kretzschmar H J <http://www.iapws.org> [2018-02-01]
- [26] Zhang S J, Li X, Chen H P, Wang J F, Zhang J M, Zhang M L 2004 *J. Chem. Eng. Data* **49** 760

- [27] González B, Calvar N, Gómez E, Domínguez Á 2007 *J. Chem. Thermodyn.* **39** 1578
- [28] Gong Y H, Shen C, Lu Y Z, Meng H, Li C X 2011 *J. Chem. Eng. Data* **57** 33
- [29] Chen L X, Chen J Y, Song Z H, Cui G K, Xu Y J, Wang X H, Liu J 2015 *J. Chem. Thermodyn.* **91** 292
- [30] Kumaga A, Yokoyama C 1998 *Int. J. Thermophys.* **19** 3
- [31] Chen S D, Lei Q F, Fang W J 2005 *Fluid Phase Equilibria* **234** 22
- [32] Lu X X, Wu D, Ye D F, Wang Y P, Guo Y S, Fang W J 2015 *J. Chem. Eng. Data* **60** 2618

Improvement of dynamic light scattering method for measurement of particle diameter and liquid viscosity*

Zhang Ying Zheng Yu He Mao-Gang[†]

(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 2 February 2018; revised manuscript received 22 May 2018)

Abstract

Dynamic light scattering (DLS) technology has been employed to measure the hydrodynamic diameter of particle and liquid viscosity by detecting the translational diffusion coefficient of Brownian particle in the suspending liquid. The interaction between the particles in the suspension may lead to unpredictable deviations when the Stokes-Einstein equation is applied directly in the measurement. In order to solve this problem, this paper deduced the Stokes-Einstein's equation and introduced the One-Parameter Models to modify the existing DLS measurement principle. Based on the One-Parameter Models, the linear relation of collective translational diffusion coefficient with the single-particle translational diffusion coefficient and particles concentration was established and verified by the measurement under low particle concentration, which was introduced in the DLS principle. The improved method was able to obtain the single-particle translational diffusion coefficient, then the problem caused by the change of particle size in the suspension was solved. Compared with previous methods, the improved method can be used to measure the nominal diameter of nanoscale spherical particles and absolutely detect liquid viscosity. The fundamental principle of detection by light scattering was explained and a DLS experimental system was established for the measurement of viscosity and particle size. The two dispersed systems of polystyrene particles + water and silica particles + alcohol were considered as the samples for reference and measured to verify the reasonability of the improved method presented in this work. In addition, the influence of temperature and particles concentration on the collective translational diffusion coefficient was detected for this two dispersed systems. The interaction between the particles in the suspension was analyzed based on the experimental results. In a two-component system composed of rigid particles and liquid, three types of force act on a particle, which included the "Brownian" force, the direct interactions between the particles and the hydrodynamic interactions. The combined effects of the three forces can be qualitatively described as attractive or repulsive. The collective translational diffusion coefficient of the particles in the suspension increases with the increase of the particle volume concentration, indicating that the force between the particles in the suspension is repulsive, and vice versa. In addition, it was confirmed that in the ideal thin suspension, the Brownian motion of the particles increases with the temperature increases. The experimental results indicated the attractive forces among the polystyrene particles in water and the repulsive force among the silica particles in alcohol. The relationship between the second osmotic virial coefficient and the law of particles' collective translational diffusion coefficient with particles concentration is discussed.

Keywords: dynamic light scattering, translational diffusion coefficient, particle diameter, viscosity

PACS: 78.35.+c, 66.20.-d

DOI: 10.7498/aps.67.20180271

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51576161) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. XJTU-GJQY-001).

[†] Corresponding author. E-mail: mghe@mail.xjtu.edu.cn