

RheoLab II 扩散波谱仪

从前散射到背散射

光学微流变的完美解决方案



瑞士LS Instruments AG出品的RheoLab扩散波谱仪(DWS)采用了扩散波谱技术,这是一项可以用于表征液相或固相体系流变性质的现代光散射技术。而且与传统的流变技术相比,DWS的测试速度更快,测量频率更高。DWS尤其适用于那些浑浊的样品体系,如高浓度悬浮液、乳剂、料浆、凝胶体、泡沫等。最新的RheoLab II为采用了专利的“双池回波技术”(欧盟专利号:1720000),哪怕是在分析慢弛豫或固体状材料时都能在短短几分钟内完成测试,仪器采用了背散射和前散射技术,能够分析软物质的微流变以及超浓悬浮液的平均粒径。

DWS的特点

- 可提供前散射和背散射两种模式,完整的DWS微流变解决方案。
- 快速 → 通常一到三分钟内即可得到全部频率信息,能给出均方平均自由程、储能模量 $G'(\omega)$ 、损耗模量 $G''(\omega)$ 以及平均粒径等信息,有效频率测试范围 $0.1 - 10^7$ Hz,弹性范围1 Pa-50 KPa。
- 无机械力作用在样品上,对样品完全无破坏作用 → 在线性状态下测定,更能反映样品真实情况。
- 扩展频率范围 $\omega=0.1-10^5$ rad/sec
- 样品需求量少,低至 $20 \mu\text{L}$ 。
- 适用于任何透明(利用示踪粒子)或浑浊的体系,甚至是固体。
- 几乎适用于 $>1\%$ 的任何浓度(和粒径相关)。
- 粘度在 $0.1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 到 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 范围内的流体可被测试。
- 能有效监控快反应过程,如凝胶化的过程。
- 样品在密封状态下测试 → 与空气无接触,无挥发风险,对同一样品储存、处置、重复测试更为可行。
- 由于测量时间短,使得仪器能应用于高通量筛选技术领域。
- 在极端条件下测试成为可能(高压、强酸、强碱等)。
- 专利技术,多项散斑DWS测量非遍历性体系。
- 能够给出粒子的均方位移。
- 样品池支架光程范围1 - 10mm,用户可以根据样品实际情况选择合适光程的样品池。

DWS的经典应用

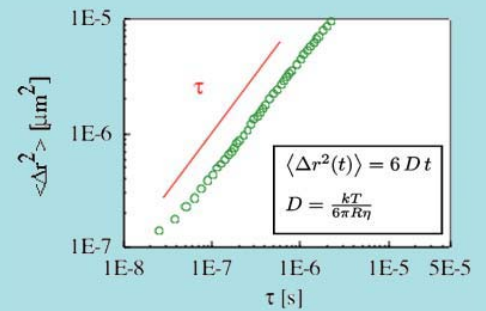
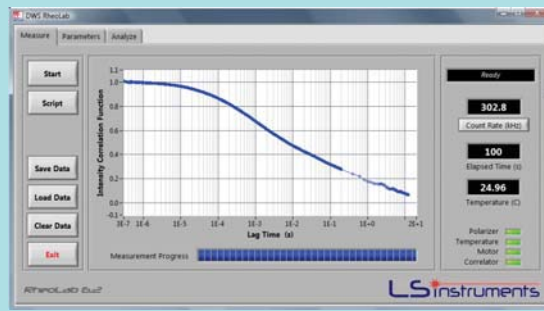
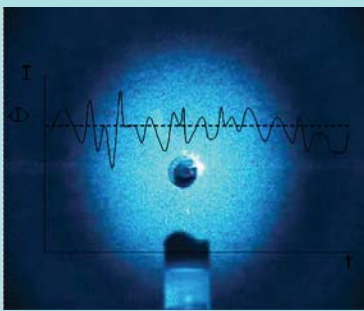
- 聚合物
- 生物材料
- 日化用品
- 医药、农药
- 胃粘膜
- 细胞质
- 磁性流体
- 表面活性剂相
- 食物(牛奶、淀粉等)
- 乳化剂
- 分散剂
- 悬浮剂
- 陶瓷、粘土、水泥
- 软玻璃材料
- 肌球蛋白-肌动蛋白分子马达
- 人工组织的水凝胶支架
- 细胞流变性……

扩散波谱仪原理

现代化的光散射技术



DWS是建立在一个假设基础上，即我们认为在充分浑浊的媒质中光的传输被视为一个扩散过程。从这样一个媒质中所发射出的多重散射光强 $I(t)$ 随时间涨落，被相关器收集并得到强度相关函数(ICF) $g^2(\tau)$ ，通过测量ICF可以得到均方位移 $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ ，表示的是在延迟时间 τ 下示踪粒子移动的平方距离的平均值。由均方位移通过广义的Stokes-Einstein关系可以推算出储存模量 $G'(\omega)$ 和损耗模量 $G''(\omega)$ 等信息。

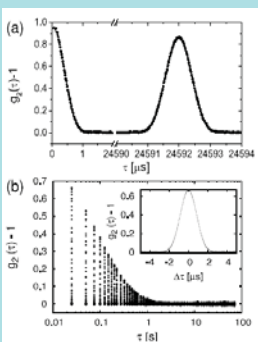
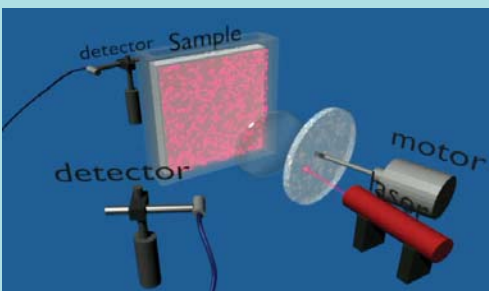


10

散射光强涨落 \rightarrow $g_2(\tau) - 1 = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} - 1 = g_1^2(\tau)$

时间相关方程 \rightarrow $g_1(\tau) = \int_0^\infty ds P(s) \exp \left[-\frac{1}{3} k_0^2 \langle \Delta r^2(\tau) \rangle \frac{s}{l^*} \right]$ 粒子微观运动

RheoLab扩散波谱仪还采取了一块特质的毛玻璃用来发散激光束，对于扩散非常慢的体系，采用旋转毛玻璃来达到精确测量平均散射光强度的目的。专利的Echo技术也使用旋转毛玻璃来检测非遍历体系的相关函数。

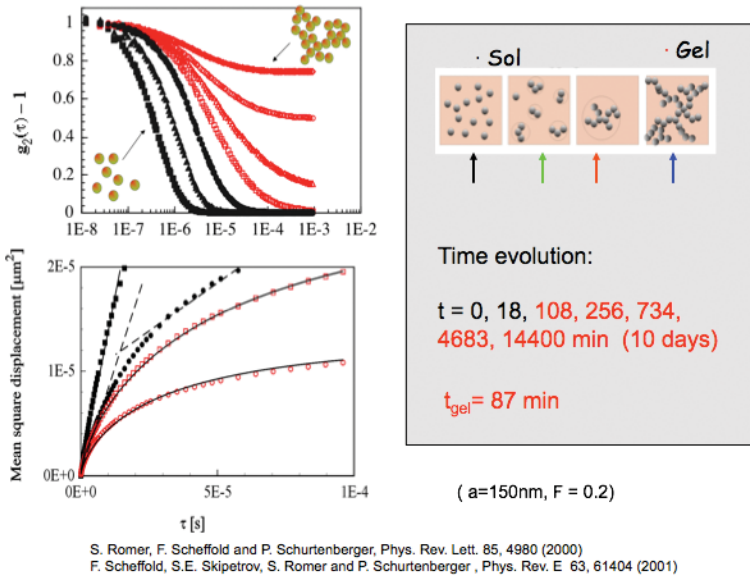
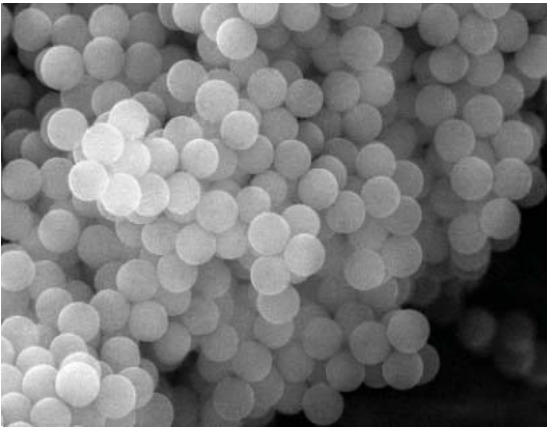


采用Echo技术，每个周期都会有一个相关Echo产生；Echo的峰会因相关功能而衰减。

主要参数

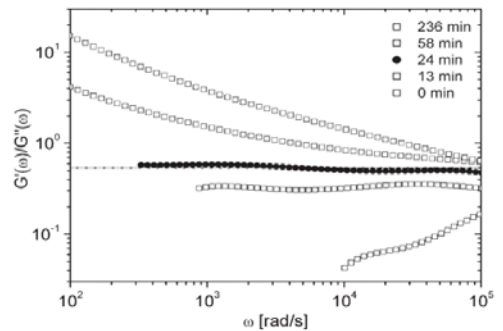
散射模式	前散射&背散射模式
激光	高品质二极管激光器, 单模式 TEM00, 35mW, 噪音 < 0.5%, 相干长度 > 10m, 平衡时间: 15min. 完全封闭状态, 激光等级 1. 如采用准互相关模式, 选择 40mW 激光器.
探测器	单光子计数 APD 检测器, 量子效率 65%. 暗计数率每秒计数 < 250, 死时间 32ns. 准互相关模式配备两个 APD 检测器.
相关器	两通道快速多 tau/线性相关器, 最小采样时间 12ns, 互相关模式 2x608 通道, 自相关模式 1088 通道.
双池 Echo 技术	测量如凝胶或玻璃的非遍历性体系(欧盟专利 1720000).
频率范围	0.1-10 ⁶ Hz (自相关模式), 0.1-10 ⁷ Hz (准互相关模式).
样品池温控范围	16 - 70°C, 控温稳定性优于 ±0.02°C. (室温在或低于 23°C 时满足这些参数)
样品池支架光程范围	1 - 10mm, 标准样品瓶四种规格可选 (1mm、2mm、5mm、10mm.)
最大功耗	450W
仪器尺寸	245 x 310 x 350 mm, 另有 20 mm 高减震支脚.
环境	无特殊要求, 无需光学平台.

扩散波谱技术(DWS)的应用

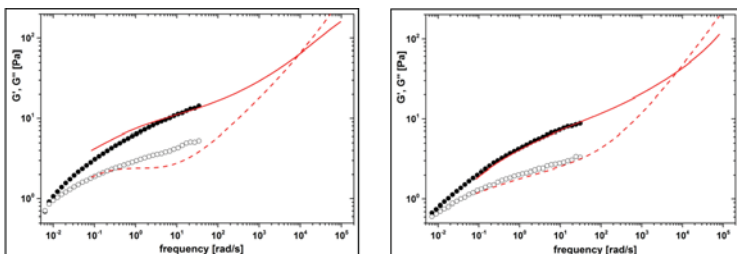
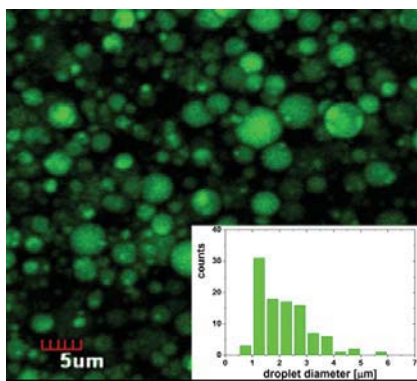


实例1: 本实验对不稳定的胶质悬浮液的溶胶-凝胶转化过程进行监控，发现其凝胶点出现在第87分钟。同理，扩散波谱技术也可以用于其它有时间依赖性的体系的反应过程的监控。

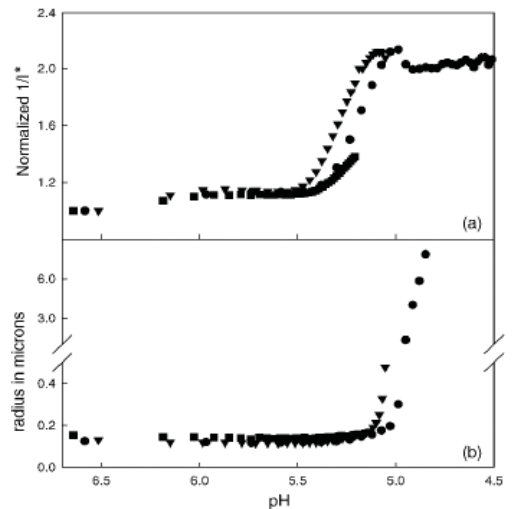
实例3: 利用Winter-Chambon方程可准确界定体系的溶胶-凝胶转变点，确定凝胶转变时间。分散体系的储存模量和损失模量的比值具有频率依赖性，但是下图反映了在第24分钟时两个模量具有相同的频率依赖性，其比值为一个常数，这就是凝胶点。(Frédéric Cardinaux等, DWS based optical microrheology of gelling biopolymer solutions, Proceedings of "Food Colloids 2006", Volume 20, Issues 2-3, March-May 2006, Pages 325-331, 2007)



实例2: 本实验对乳液及其连续相分别用机械流变仪和扩散波谱仪进行测试（实心圆符为机械流变仪测得的储存模量，虚心圆符为损耗模量，实线为DWS测得的储存模量，虚线为损耗模量）。下图中，左图为对乳液测试结果，右图为对连续相测试结果，对比发现，两种方法结果基本吻合，扩散波谱仪测试频率范围更宽且对样品无扰。

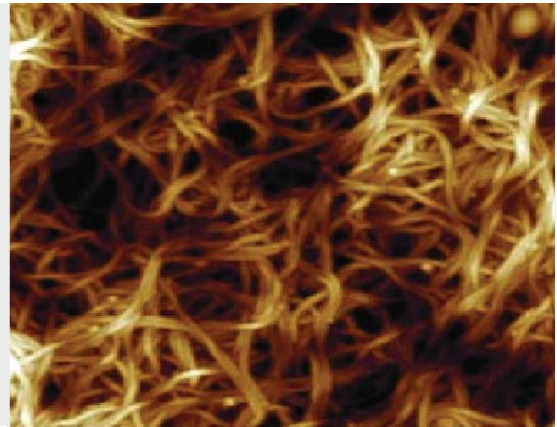


实例4: 扩散波谱仪一个重要的应用是测试均方位移，来研究复杂流体和凝胶。G. Dalgleish等向牛奶中添加三种不同浓度的葡萄糖内酯，对其酸化凝固过程进行研究发现：添加0.8%浓度内酯，整个实验过程中都没有凝胶出现。而内酯添加浓度变大之后，随着pH值降低，粒径有着非常显著的变化。



M.Alexander, D.G.Dalgleish / Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 38(2004)83-90

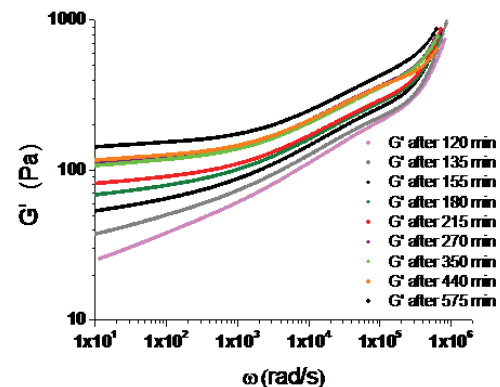
扩散波谱技术(DWS)的应用



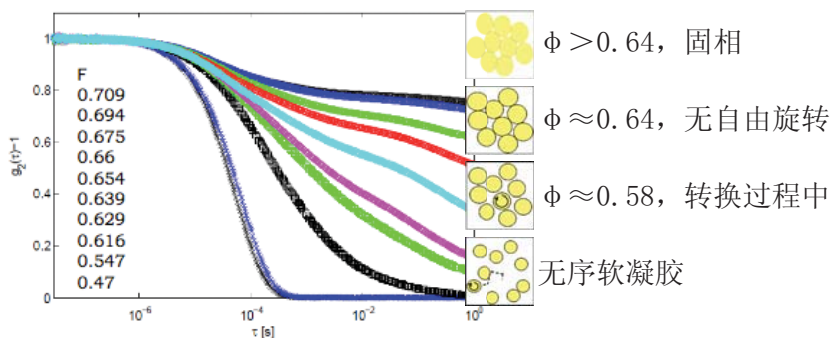
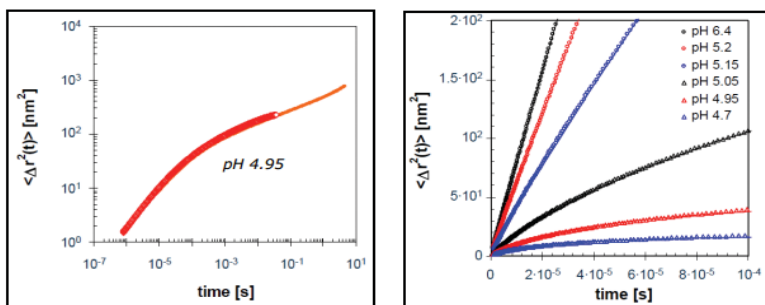
实例5: 扩散波谱技术可以用于浑浊样品如牛奶的测试，操作简单，对样品无破坏作用。专利的Echo技术使仪器既能测试液体，也能测试稠化的非遍历性体系，如凝胶等。分析周期被控制在短短几分钟之内，这也就使得通过该技术用于研究具有时间依赖性的样品成为可能。我们将用该技术观察酸奶凝胶形成的过程，通过牛奶慢慢酸化过程中均方位移的变化来描述液体到凝胶的转换。



实例6: 扩散波谱要求体系能够多重散射，对于那些澄清透明的体系，通过添加示踪粒子就可以进行很好的测试。锂藻土不溶于水，却能形成透明均匀的水分散液。下图是利用二氧化硅作为示踪粒子对锂藻土水分散液进行研究。



选择示踪粒子不仅仅要考虑示踪粒子的类型，还要考虑其粒径、折光指数、浓度等信息。常见的示踪粒子包括二氧化硅、PS乳胶粒子、二氧化钛等。



实例7: 玻璃化动力学在时间和空间上具有非均质性，利用扩散波谱技术对单分散性的胶质硬球进行表征，研究软玻璃化材料的转化过程。

当球的体积 φ 值足够小的时候，球与球之间无相互作用，且球能保持自由旋转状态，玻璃化转换开始后，φ 值不断增大，随着 φ 值增大，球的活动空间相对变小，自由旋转就会愈来愈受到限制，球与球之间也发生相互作用，这就导致流体中结晶的出现。直至 φ 增加到一定程度之后，此时球与球完全“紧密”的挤压在一起，此时的样品体系就呈现为固相状态，完成了从流体到结晶再到玻璃状态的转化过程。

P.N. Pusey and W. van Meegen, Nature 320, 340 - 342 (1986)
W. van Meegen and S. M. Underwood Phys. Rev. E 49, 4206(1994)