

丝网法测量纳米级气溶胶颗粒粒径分布的方法研究

陈波¹, 张磊², 卓维海^{1*}

摘要: [目的] 探讨纳米级气溶胶颗粒粒径分布测量的新方法。[方法] 根据丝网采集气溶胶的基本原理, 建立利用丝网组合测量纳米级气溶胶颗粒粒径分布的方法, 并通过对比试验和现场测量验证该方法的可行性。[结果] 经对比实验, 结果表明两种不同方法的测量结果基本吻合; 现场测量结果表明, 室内气溶胶颗粒物的中位值和粒径分布因环境条件变化而有波动。[结论] 本研究建立的测量方法可用于测量粒径 10~300 nm 气溶胶颗粒物的粒径分布。

关键词: 纳米级气溶胶; 粒径分布; 丝网法; 现场测量

Measurement of the Size Distribution of Nano-Sized Aerosols with the Wire-Screen Method CHEN Bo¹, ZHANG Lei², ZHUO Wei-hai^{1*} (1. Institute of Radiation Medicine, Fudan University, Shanghai 200032, China; 2. Division 2, People's Liberation Army Research Institute for Chemical Defense, Beijing 102205, China). *Address correspondence to ZHUO Wei-hai; E-mail: whzhuo@fudan.edu.cn

Abstract: [Objective] To develop a simplified method for measuring the size distribution of nano-sized aerosols. [Methods] Based on the fundamental principles of aerosol capture on wire screens, a method adopting wire screens was developed for measuring the size distribution of nano-sized aerosols, its feasibility was verified through comparison experiments and field application. [Results] Comparison of the results showed that the measured size distribution of aerosols were nearly the same with the two methods. Field measurements also showed that both the median size and its distribution of indoor aerosols varied with the changes of environmental factors. [Conclusion] The new measuring method could be used for measurement of the size distributions of aerosols in a range of 10 nm to 300 nm.

Key Words: nano-sized aerosols; size distribution; wire screen method; field application

气溶胶是由悬浮在空气中的固体颗粒、液滴和气体混合组成的一个复杂相。人类的健康与人们的生活和工作环境中的气溶胶息息相关。环境中的气溶胶虽可遮挡紫外线、反射太阳光, 起到保护人类健康的作用, 但一些有毒有害的气溶胶颗粒物进入人体呼吸系统后却会给人类的健康带来危害。环境中气溶胶颗粒在人体呼吸系统内的沉积量和沉积位置与气溶胶颗粒的大小直接相关。因此, 研究环境中气溶胶颗粒的粒径分布, 可为准确评估有毒有害气溶胶的吸入导致人体的健康危害提供重要的参数; 对于某些通过药物吸入疗法开展疾病治疗时, 也可用于评估吸入药物的沉积及治疗效果^[1]。

环境中气溶胶颗粒粒径跨度较大(0.5 nm~100 μm), 全粒径谱的测量通常需要多种昂贵的仪器。纳米级气溶胶通常是指粒径 ≤ 1 μm 的气溶胶颗粒, 进行纳米级气溶胶的粒径测量对设备和技术的要求更高, 因此通常较为少见。而在平常生活和工作环境中, 纳米级气溶胶颗粒大量存在, 且该量级的气溶胶颗粒最容易因人体的呼吸而沉积在肺部区域, 给人体带来健康危害。目前, 国内外的空气质量标准中, 对气溶胶颗粒物浓度的

规定均基本是针对粒径 < 2.5 μm 的可吸入颗粒物。为此, 开展纳米级气溶胶颗粒粒径测量就显得尤为重要^[2]。

迄今, 纳米级气溶胶颗粒粒径分布的测量主要有扩散组法、光散射法和撞击器法^[3-5]。光散射法通常需要人为增大气溶胶颗粒粒径后再测量, 或直接测量后进行理论修正, 测量或修正过程相对复杂且设备昂贵。撞击器法对粒径较小气溶胶颗粒的响应较弱, 通常的撞击式采样器只能收集到大于几百纳米的气溶胶。扩散组法是目前应用于室内气溶胶粒径测量最为广泛的一种方法, 其可测粒径下限主要决定于所使用颗粒物计数仪的性能, 考虑到粒径 > 300 nm 的气溶胶在丝网上的沉积率很小, 因而丝网扩散组法可测粒径上限通常被认为在 300 nm 左右。

本研究拟根据丝网采集气溶胶的基本理论, 自行建立一套用丝网法测量粒径 10~300 nm 气溶胶颗粒的粒径分布方法。

1 材料与方法

1.1 基本原理

根据丝网采集气溶胶颗粒的基本理论, 单一粒径气溶胶粒子穿过丝网的透过率 P 可用下式计算^[6]:

$$\log P = -n(A_0 Pe^{-2/3} + A_1 R^2 + A_2 Pe^{-1/2} R^{2/3}) \quad (1)$$

其中, n 是丝网层数, Pe 是 Peclet 常数, R 是拦截系数, A_0 、 A_1 和 A_2 分别代表扩散作用、拦截作用和扩散拦截耦合作用大小的常数。

气溶胶颗粒穿过不同种类的丝网或者不同层数的同一种

[基金项目] 教育部新世纪优秀人才支持计划(编号: NCET-07-0213)

[作者简介] 陈波(1982—), 男, 博士生; 研究方向: 辐射防护与剂量学;

E-mail: bochenfys@fudan.edu.cn

[*通信作者] 卓维海教授, E-mail: whzhuo@fudan.edu.cn

[作者单位] 1. 复旦大学放射医学研究所, 上海 200032; 2. 中国人民解放军防化研究院二所, 北京 102205

丝网时,气溶胶颗粒会在丝网上分层沉积。根据不同层丝网上采集的气溶胶粒子的数量浓度或质量浓度以及不同层丝网对气溶胶粒子粒径的响应函数,便可解析出丝网的气溶胶粒径分布。不同种类的丝网组成的单层丝网组,通常称为联级丝网组(graded screen array, GSA);不同层数的同一种丝网组,通常称为丝网扩散组(screen diffusion battery, SDB)。本研究采用的 SDB 的基本原理如图 1 所示。

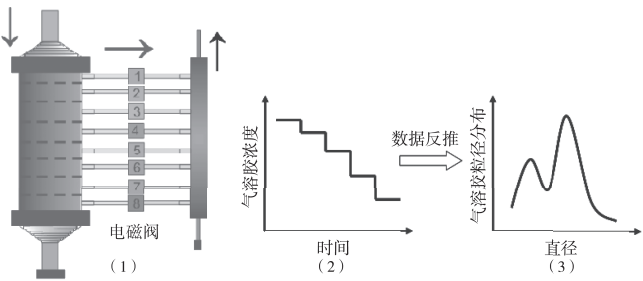


图 1 丝网法测量气溶胶粒径分布的原理示意图

Figure 1 The schematic diagram for measuring aerosol size distribution with the wire-screen method

气溶胶粒子经由采样仪抽气泵进入采样装置中,通过电磁阀控制依次穿过不同层数的丝网后,用凝结核计数器(CPC)记录[图 1-(1)]。本研究选用的 CPC 为美国 TSI 公司生产的 Model 3781 凝结核计数器,其粒径探测下限为 7 nm,浓度测量上限为 500 000 cm⁻³。气溶胶经丝网采集,浓度呈现梯度递减状态[图 1-(2)]。根据该浓度梯度和丝网采集气溶胶基本理论可以反推得到气溶胶粒径分布[图 1-(3)]。

为了减小反推过程中的误差,需要保证每层丝网上有尽量多的采集量,同时不同层丝网之间的差别不太明显,这就需要丝网组合进行最优化。考虑到不同丝网的特性和价格,本研究选取的丝网组合方式为 4 层 500 目丝网(丝网厚度 47 μm,单丝直径 22.5 μm,多孔度 0.372),每层丝网的枚数分别为 1、2、4、8。

1.2 反推算法

气溶胶粒径解析中的一个固有问题是如何在仪器响应的基础上寻找到一个粒径分布的可信估计,即求解如下方程^[7]:

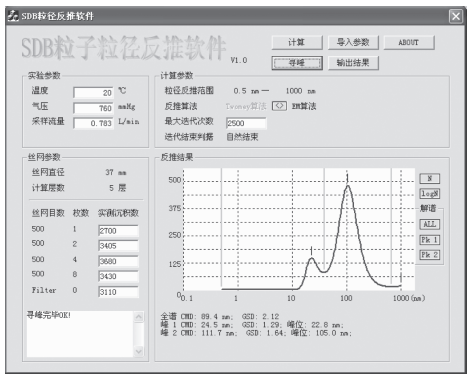
$$\mu_i = \int_{x_i}^{\infty} k_i(x) f(x) dx \quad (2)$$

式中 μ_i 是仪器测量值, $k_i(x)$ 是仪器对于不同粒径的响应函数, $f(x)$ 是所求的粒径分布。

通常情况下,测量误差总会存在,因此需要在上述公式尾部加上一个误差项 ϵ_i 。另外,用有限维度的观测数来解一个无限维度的方程通常是不可能的。因此,往往需要对气溶胶粒径进行分级处理。分级越多,结果距离积分值越小;但是分级越多,所带来的计算负担和计算的不确定度越大。目前,气溶胶粒径分布的反推算法主要分为两类:确定性方法和随机

性方法,这两种方法之间主要的差别是看反推结果是否随机。TWOMEY 算法^[8]和 EM 算法^[9]作为确定性方法和随机性方法中两种典型的反推算法,已经广泛地被用于粒径分布的数据反推。为此,本研究首先考虑上述两种算法的不同初始取值、不同迭代次数对计算结果的影响进行模拟计算。计算结果表明,不同初始取值对测量结果无影响,迭代超过 2 500 次后两者差别不明显;迭代次数较小时, TWOMEY 算法给出的结果收敛性好,但迭代次数再高时, TWOMEY 算法可能出现歧义解。

采用上述两种算法,同时考虑多种可能的丝网组合方式给出的通用反推程序界面如图 2 所示。该程序能够用于各种丝网组合方式下的粒径反推,有两种反推算法可以用于粒径解析,同时有自动和手动两种寻峰模式。



[注] 1 mmHg=0.133 KPa。

图 2 丝网法测量气溶胶粒径分布反推程序界面图

Figure 2 The interface of software for the inverse calculation

1.3 现场测量

为检验本研究开发测量装置的测量结果可靠性,在 3 类不同用途的室内(地下贮存室、办公室和学生寝室),同时用 FUKUTSU 等^[10]开发的 GSA 装置开展比较测量。为检验本装置对不同室内环境条件(门窗和空调开关与否、吸烟与否)的响应情况,在本单位实验大楼的同一楼层(3 层)选取建筑面积和面积相同的办公室和实验室各 1 间,在同一天内采用 SDB 方法进行两个房间室内气溶胶颗粒粒径分布的测量。

2 结果

2.1 两种方法测量结果比较

在 4 个功能不尽相同的室内实验结果见表 1。由表 1 可见,4 个室内的气溶胶粒多为积聚模态,两种方法的测量结果基本吻合;相对于 GSA 方法, SDB 方法更清晰地给出积聚模态粒径分布(几何标准差小),但 SDB 方法给出第一峰的中位径较大,这可能与本研究所用 CPC 的粒径探测下限有关。

表 1 两种方法测量室内气溶胶粒径分布的结果比较

Table 1 Comparisons of the size distribution of indoor aerosols measured with the 2 methods

场所	SDB(1、2、4、8 层 500 目)			GSA(单层 135、200、400、635 目)		
	第一峰(CMD, GSD)*	第二峰(CMD, GSD)*	峰面积比	第一峰(CMD, GSD)*	第二峰(CMD, GSD)*	峰面积比
地下室	— [#]	(268 nm, 2.8)	— [#]	— [#]	(276 nm, 3.2)	— [#]
办公室 1	(37 nm, 1.3)	(105 nm, 2.1)	0.24:0.76	(16 nm, 1.4)	(114 nm, 2.4)	0.17:0.83
办公室 2	— [#]	(131 nm, 2.6)	— [#]	(7.9 nm, 1.1)	(134 nm, 3.2)	0.03:0.97
学生寝室	(23 nm, 2.0)	(82 nm, 1.9)	0.19:0.81	(5.4 nm, 1.6)	(86 nm, 2.0)	0.13:0.87

[注]*: CMD、GSD 分别表示计数中位径和相应的几何标准差;#:未寻出峰。

2.2 实验室和办公室内的气溶胶粒径分布

在同一实验室内门窗和空调开关情况不同条件下的测量结果, 以及与该实验室建筑结构和面积都相同的另一办公室的测量结果见表 2。

由表 2 可见, 实验室和办公室内气溶胶颗粒的中位径和粒

径分布不尽相同, 气溶胶颗粒物的中位径在 61.6~135 nm 之间; 办公室内气溶胶颗粒的平均中位径大于实验室内气溶胶颗粒的平均中位径; 即便是在同一个实验室内, 由于门窗和空调的开关不同, 实验室内的气溶胶颗粒粒径分布也有所变化。

表 2 不同环境条件下办公室内气溶胶颗粒粒径分布的测量结果
Table 2 The aerosol size distributions in offices under different environmental conditions

室内环境状况		测量数	全谱		第一峰		第二峰	
			CMD(nm)	GSD	CMD1(nm)	GSD1	CMD2(nm)	GSD2
实验室	门窗关, 空调关	2	64.8(63.6~65.9)	2.53(2.47~2.56)	34.1(34.0~34.1)	1.53(1.50~1.55)	85.5(75.2~95.5)	2.36(2.22~2.47)
	门窗开, 空调关	4	67.6(66.8~69.5)	2.72(2.71~2.73)	39.4(31.8~47.4)	1.55(1.41~1.75)	96.2(83.8~108.6)	2.44(2.32~2.56)
	门窗关, 空调开	2	62.0(61.6~62.4)	2.63(2.57~2.68)	34.0(33.9~34.0)	1.54(1.52~1.56)	91.6(85.4~97.8)	2.42(2.36~2.47)
办公室	室内经常吸烟	5	113.2(84.6~135.0)	2.46(2.34~2.63)	46.8(39.9~58.0)	1.51(1.43~1.61)	324.1(112.8~453.0)	2.12(1.97~2.22)

[注] 表中数据为各测量结果均值, 括号中数据为各测量结果范围。

3 讨论

不同环境中同类气溶胶污染物浓度即便相同, 它们在人体呼吸道中的沉积量和沉积位置还很大程度上取决于这种气溶胶颗粒物的大小及其粒径分布情况。另一方面, 人体呼吸道不同区间上的细胞与组织对相同污染物的敏感性也不尽相同。因此, 研究环境中气溶胶颗粒的粒径分布, 有助于更加准确评估有毒有害气体吸入导致人体健康危害的风险。

本研究建立的纳米级气溶胶颗粒粒径分布测量装置, 其主要特点是装置轻便、操作简单, 适于用来进行现场环境中气溶胶颗粒的粒径分布测量。在同一地点同时开展两种方法的测量结果表明, 本研究开发的 SDB 装置的测量结果可比; 在不同环境条件下的室内测量结果表明, 该装置测量结果与大部分文献的报告值(无烟室内: 30~150 nm^[11-13]; 吸烟时: 220 nm^[14]) 基本一致, 并也能反映环境条件变化导致室内气溶胶粒径分布变化的规律。吸烟对室内气溶胶颗粒的粒径分布有明显影响。吸烟引起室内气溶胶颗粒粒径分布的变化主要体现于积聚模态气溶胶粒径的显著增大, 即第二个峰 CMD 明显增大, 说明吸烟主要产生积聚模态的气溶胶粒子。开窗增加了室内外大气的交换, 室外相对较大的颗粒物被带入室内, 致使室内颗粒物中位径有所增大; 而空调的使用, 可能过滤了一些室内颗粒物, 导致室内颗粒物中位径有所下降。但是, 由于受丝网组扩散理论对粒子粒径适用范围的限值(通常小于 300 nm), 本研究开发的测量装置还只能适用于通常的室内测量。

此外, 由于受实验仪器条件的限制, 本研究尚未开展自行建立的装置与当前较为公认的测量方法(如扫描电迁移率颗粒物粒径谱仪, SMPS) 的比对实验, 其测量结果的准确性还有待于进一步考证。此外, 本研究开展实际环境调查的数据非常有限, 且没有实时记录相关的微小气候条件等参数, 因此, 对本研究调查结果的比较和分析也有待于进一步研究。

参考文献:

[1] BYRON PR, PATTON JS. Drug delivery via the respiratory tract[J]. J Aerosol Med, 1994, 7(1): 49-75.

[2] HINDS WC. Aerosol technology: Properties, behavior and measurement of airborne particles[M]. New York: John Wiley & Sons, 1994.

[3] REINEKING A, PORSTENDÖRFER J. High-volume screen diffusion

batteries and α -spectroscopy for measurement of the radon daughter activity size distributions in the environment[J]. J Aerosol Sci, 1986, 17(5): 873-879.

[4] ALLEN DT, PALEN E. Recent advances in aerosol analysis by infrared spectroscopy[J]. J Aerosol Sci, 1989, 20(4): 441-455.

[5] CHEN BT, YEH HC. An improved virtual impactor: design and performance[J]. J Aerosol Sci, 1987, 18(2): 203-214.

[6] YAMADA Y, CHENG YS, YEH HC. Evaluation of coarse screens as diffusion cell material for ultrafine aerosols below 0.02 μm [J]. J Aerosol Sci, 1988, 19(6): 733-739.

[7] BASHUROVA VS, KOUTZENOGIL KP, PUSEP AY, et al. Determination of atmospheric aerosol size distribution functions from screen diffusion battery data: mathematical aspects[J]. J Aerosol Sci, 1991, 22(3): 373-388.

[8] TWOMEY S. Comparison of constrained linear inversion and an iterative nonlinear algorithm applied to the indirect estimation of particle size distributions[J]. J Comp Phys, 1975, 18: 188-200.

[9] MAHER EF, LAIRD NM. EM algorithm reconstruction of particle size distributions from diffusion battery data[J]. J Aerosol Sci, 1985, 16(6): 557-570.

[10] FUKUTSU K, YAMADA Y, TOKONAMI S, et al. A new graded screen array for radon progeny size measurements and its numerical verification[J]. J Atmos Elect, 2003, 23(2): 49-56.

[11] TU KW, KNUTSON EO. Indoor radon progeny particle size distribution measurements made with two different methods[J]. Radiat Prot Dosim, 1988, 24(1/4): 251-255.

[12] HUSSEIN T, HÄMERI K, HEIKKINEN MS, et al. Indoor and outdoor particle size characterization at a family house in Espoo-Finland[J]. Atmos Environ, 2005, 39(20): 3697-3709.

[13] HUSSEIN T, GLYTSOS T, ONDRÁČEK J, et al. Particle size characterization and emission rates during indoor activities in a house[J]. Atmos Environ, 2006, 40(23): 4285-4307.

[14] MILLER SL, NAZAROFF WW. Environmental tobacco smoke particles in multizone indoor environments[J]. Atmos Environ, 2001, 35(12): 2053-2067.

(收稿日期: 2010-10-14)
(英文编审: 薛寿征; 编辑: 郭薇薇; 校对: 洪琪)