

建筑科学研究报告

REPORT OF BUILDING RESEARCH

1984

No. 5-6

单分散气溶胶定量发生装置

Monodisperse Aerosols Constant Quantity
Generation Device

中国建筑科学研究院

CHINA ACADEMY OF BUILDING RESEARCH



提 要

本文介绍的是一种定量发生单分散气溶胶的发生装置。该装置所发生的气溶胶浓度范围是1.4~4.3万粒/升,浓度是稳定的,变动量低于4%。粒子直径可在1~5微米范围内选择,其相对标准差低于6%。粒子的形状是球形的,材料可以是液态的DOP或固态的亚甲基蓝等可溶性物质。

装置的优点是:所发生的气溶胶粒子的粒径是单分散的,且可以方便地调节。粒径和浓度不必每次都用繁复的办法来测量,只需经过简单的计算便可知道。并有足够的精度。

本文除介绍了装置的原理与结构、装置参数和性能测量方法与结果外,还介绍了本装置对尘埃粒子计数器进行性能检验的情况。

目 录

| | |
|-----------------------------|--------|
| 一、概述 | (2) |
| 二、装置的原理与结构 | (3) |
| 三、装置的参数与性能的测量方法 | (6) |
| 四、装置的性能测定结果及运行参数的选择实例 | (8) |
| 五、装置运行参数的精度分析 | (11) |
| 六、装置对粒子计数器的校核 | (14) |
| 七、小结 | (16) |
| 参考文献 | (17) |

Monodisperse Aerosols Constant Quantity Generation Device

Institute of Air—Conditioning

Abstract

A device for generating monodisperse aerosols with a known concentration is recommended in this paper. The range of the aerosol concentration generated by the device is $1.4 \sim 4.3 \times 10^4$ particle/liter. The generated concentration is steady while fluctuation is less than 4%.

The diameter of particle is selected within the range of 1~5 micronmeter. The relative standard deviation is less than 6%. The form of particle is a ball. These particles are made of solvable material, for example liquid DOP or solid methylene blue.

The advantages of the device are as follows:

The size of the generated particles is monodisperse and easy to be adjusted. The particle size and concentration do not have to be measured by complicated method every time, but calculated by simple arithmetic with sufficient accuracy.

Besides the introduction for parameters and performance of the device, the measuring method and result of the technical data and performance of the device, the information of the performance testing for the dust particle counter is also provided in this paper.

单分散气溶胶定量发生装置

中国建筑科学研究院空调所 顾闻周 吴植娱 郭春娥

一、概 述

在气溶胶研究领域内,很需要一种所含颗粒的粒径和浓度均为已知的气溶胶源。这在气溶胶测试仪器的标定上,在气溶胶一些有关特性的研究上一直是个很迫切需要解决的问题。特别在我国,自从七十年代中期粒子计数器逐渐推广使用后,普遍感到对粒子计数器不仅应该在灵敏度方面进行标定,而且在浓度测量方面也应该进行标定。当有更高要求时,在仪器的粒径分辨精度方面也应满足一定的指标。也就是说,对于仪器的性能,要求逐步做到标准化。过去,由于各台仪器之间在上述三个方面存在不小的系统差别,使得测量结果相差很大,甚至有时得出了相互矛盾的结论。所以,对于尘埃粒子计数器这类间接测量的自动测试仪器来说,其性能的标定和标准化工作,已对研究一种能发生已知粒径、已知颗粒浓度的气溶胶源提出了迫切的要求。

在七十年代初,美国的 R. 贝格龙和 Y. H. 刘 (R. Berglund and Benjamin, Y.H. Liu) 发表了振动孔式单分散气溶胶发生器的研究成果⁽¹⁾。这种发生器是利用液态射流受到振动干扰后会断裂成均匀小滴的原理而工作的。它的性能完全可以满足气溶胶源的要求。其主要优点是:发生出来的粒子粒径是单分散的,浓度是已知的,稳定的。而且粒径和浓度,不必象通常的方法那样,每次都需用繁复的办法来进行测量,而只要对它的运行参数:供液量、工作频率、供气量等进行测量并加以简单的计算便可得到,并有足够的精度。这几个运行参数的测量是一件容易做到的事。这样就困难的参数测量问题(发生的粒子粒径和颗粒数量)转化成为比较容易测量的参数问题了。因此,这个方法,受到了各方面的欢迎。

就这种发生器工作原理的发展历史来看,先后有不少人发表过文章,对射流断裂的条件,粒子的均匀性,装置中的发生器的具体结构和发生器的实际应用等方面的问题作了进一步的探索⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾,特别是利用这个技术对数种粒子计数器的响应特性进行研究的工作⁽⁶⁾,在此以前是很难完成的。

由于这种装置发生的气溶胶不仅是单分散的,而且是定量的,因而使得它可以作为气溶胶的二次基准来使用⁽⁷⁾。

鉴于我国的具体情况,我们认为有必要在气溶胶的发生技术上打开一个新局面,使得所提供的气溶胶可以具备以下几个方面的特性:

1. 粒子的粒径很均匀，满足单分散的要求。粒径大小根据需要可在一定范围内选定。
2. 粒子的形态为圆球形的标准形态，粒子的材料可有选择和改变的可能。
3. 粒子的浓度是已经确定了的，且可以进行调节，并有相当的稳定性。

一般说来，这些条件同时得到满足是困难的，要求满足的范围和指标也会有不同。因此，在确定这些条件是否得到满足时，只能根据实际的需要来进行估量。譬如，实际粒径对理论粒径的允许偏离程度，在不同的使用条件下有不同的要求。现在我们研制的气溶胶定量发生装置，首先是为了满足粒子计数器的标定需要，其次兼顾一些气溶胶领域内的研究需要。

二、装置的原理与结构

受压液体从微孔中喷出，就形成射流。如果对这个射流施以周期性的机械或其他的扰动，则这个扰动在射流的表面将形成表面张力波，或称表面毛细波。当表面张力波迅速增长，就有可能使射流随它而发生断裂，从而形成由球形小滴组成的小滴流。当满足一定的条件时，这种断裂过程将随外加扰动的频率而规律地重复发生。此时小滴直径的大小将是相同的，均匀的。对液态射流施加的机械扰动，是用压电陶瓷来完成的。结构原理如图1所示。整个装置的系统安排见图2。

在图1中可见，当干净的液体受到的压力大于某一值后，便从微孔中喷出，形成射流。受压液体可由两种方式提供，一是用注射器针筒的等速推进来获得有一定压力的定量供给的液体。二是用固定压力的方式来直接使液体形成射流。所需的最低压力，除克服管路和微孔上的阻力损耗及液体表面张力形成的阻力外，还要提供形成射流而需要的表面能。所以需用的工作压力还与液体的供给率直接相关。

我们采取的是第二种方案。压缩空气打入储气罐内使之获得足够的压力。当打开加压阀，储液罐中液体受压，经过液体过滤器过滤后进入发生器，在受压干净液体从微孔喷出形成射流后，将储气罐放空阀降压至所需的压力。这样便可形成稳定的定量供液的射流。

为了减少液滴间的凝并，降低液滴损耗，要用分散空气使液滴流分

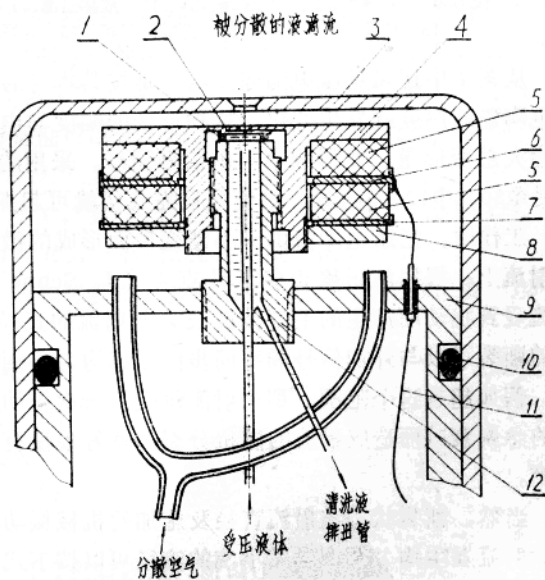


图1 发生器结构原理图

- 1 密封垫；2 微孔片；3 分散空气罩；4 压电陶瓷座；5 压电陶瓷；6 电极片；7 夹紧板；8 固紧螺母；9 发生器支座；10 O型密封圈；11 信号线；12 发生器供液杆

散，其空气量用分散空气流量计监测。同时还要用稀释空气把液滴进一步稀释分散。其空气量用稀释空气流量计测量。稀释空气经过多孔板后与分散空气一起进入中和器。液滴将在这些空气中混合、蒸发，形成不带静电荷的气溶胶粒子。当需使用这种气溶胶时，可从气溶胶筒内引出。

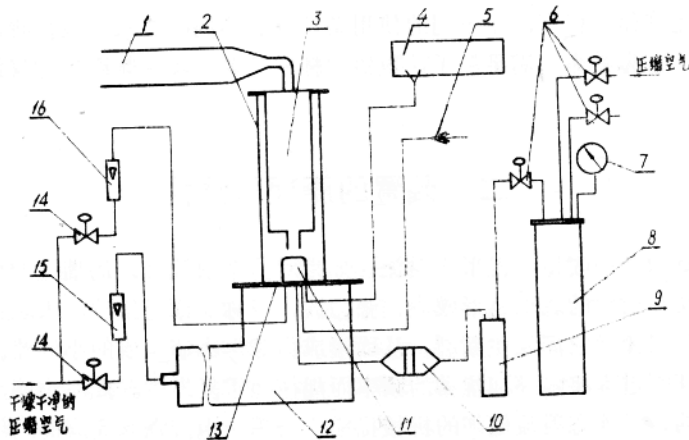


图 2 标定装置系统简图

- 1 气溶胶筒；2 扩散蒸发筒；3 电荷中和器；4 振荡信号源；5 清洗液排放塞；6 压力调节阀；
7 压力表；8 贮气罐；9 贮液罐；10 液体过滤器；11 液滴发生器；12 稀释空气稳压箱；
13 稀释空气多孔板；14 流量调节阀；15 稀释空气流量计；16 分散空气流量计

从图 1 中还可可见压电陶瓷 1 与 2 是按其本身的极性并联的。当有信号加到电极上时，压电陶瓷的厚度就发生变化。这种形变的幅度与电信号的大小有关。由于极性并联，因而可增大总变形量。变形频率与电信号同步。采用的压电陶瓷是 PZT 环形压电陶瓷。每片尺寸是 $\Phi 30 \times \Phi 12 \times 5$ 毫米。电信号只需几伏就可起振，功耗不大，操作也安全。

工作时，把压电陶瓷由于不断变形而形成的微振，用机械耦合的方法传到从微孔喷出的射流上。根据施耐德和亨得利克斯 (J. Schneider and C. Hendricks) 的研究⁽³⁾，当射流受到扰动而产生的毛细波波长 λ 与射流的直径 D ，满足 $3.5D; \leq \lambda \leq 7D$ 的关系时，射流的断裂可以与外加信号频率同步而形成均匀小滴。以上范围称为均匀断裂的有效运行区间。假如超越这个范围，那末射流每受到一次振动将发生几次断裂，或者是由于毛细波幅度的急剧衰减而造成射流的随机分裂，就好象没有施加外扰动一样。这些都不能形成均匀小滴。

当然，断裂状态与射流直径及施加的机械振动幅度大小有关，过小了也不行。

射流发生均匀断裂形成小滴的滴径可以按下式计算。

$$D_d = \left(\frac{6}{\pi} \frac{Q}{f} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

或

$$D_d = 316.92 \left[\frac{(Q)}{(f)} \right]^{\frac{1}{3}}$$

- D_d ——小滴直径，微米
 Q ——射流的供液量，毫升/分
 f ——振动频率 10^3 次/秒

方程(1)中的 f 是测量值，由 f 的运行范围决定滴径大小的可能范围。假如射流速度 V 已测得，则由 $3.5D_j$ 和 $7D_j$ 决定的 λ 值根据下列方程可算得这个频率范围。

$$f = V/\lambda \quad (2)$$

V ——射流速度，

$$\frac{V}{7D_j} \leq f \leq \frac{V}{3.5D_j} \quad (3)$$

实际上，对于不同孔径的微孔，不同的喷射速度，射流直径是要变化的，因而它们的均匀断裂范围是不相同的。但是，均匀断裂时的 $\lambda_{m:n}$ (最高断裂频率下的波长) 却与射流直径 D_j 有一个常数关系

$$\lambda_{m:n} = V/f_{m:n} = \pi D_j \quad (4)$$

从方程(4)可知，只要测得了射流速度，就可以根据 $f_{m:n}$ 求得 D_j ，再根据方程(3)就可以算出均匀断裂时的频率范围，进而算出滴径大小的范围。粗略地估计，滴半径大致与射流直径相当。

例如，用20微米的微孔，可望得到 D_j 为23微米左右的射流，此时的滴径约为46微米左右。测量方法，将在下面叙述。

假如要想获得更小粒径的粒子，可以采用更小孔径的微孔，或是把非挥发性的可溶性物质溶解在挥发性的溶剂内，制备成一种挥发性的溶液。当由它形成了液滴后，挥发性溶剂很快就挥发了，剩下的便是由非挥发性物质所形成的小颗粒。这样，颗粒粒径可以比液滴的滴径小很多倍，颗粒可以由固态物质也可以由液态物质构成。这便是为获得小粒径颗粒的“溶剂挥发技术”。

若非挥发性物质与溶液的体积比为 C ，显然颗粒粒径为液滴滴径的 $\sqrt[3]{C}$ 倍，即 $D_p = \sqrt[3]{C} \cdot D_d$ 。也就是说，若 C 是 $1/1000$ ，则颗粒粒径是滴径的 $1/10$ 。

当这些粒子被已知量的干净空气分散和稀释时，这种粒径的粒子颗粒数浓度可按下式计算

$$N = 60kf/l \quad (5)$$

- N ——单位体积空气中的颗粒数 粒/升
 f ——发生器的外加振荡频率 次/秒
 l ——与颗粒混和的总空气量 升/分
 k ——装置的浓度系数

由于供给的干净而且干燥的空气量可以相对固定，所以本装置在正常运行时，运行状况的重要控制参数是供液量 Q ，最高工作频率 $f_{m:n}$ ，喷射速度 V 和溶液的体积浓度比 C 。只要掌握供液量 Q 、实际运行频率 f 溶液的体积浓度比 C ，即可确定所发生的气溶胶参数。

三、装置的参数与性能的测量方法

本节结合对装置的一些有关附属设施的叙述，分别介绍上述有关参数的测量方法及粒子粒径、气溶胶浓度的测量技术。

(一) 均匀断裂的频率范围测量

上面提到的所谓正常运行，就是指射流的断裂工作频率处于均匀断裂的有效运行区内。

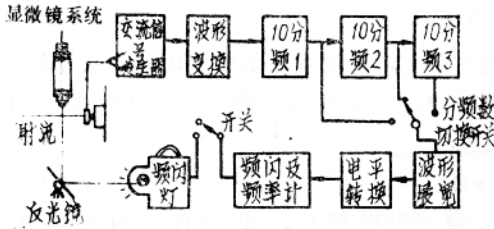
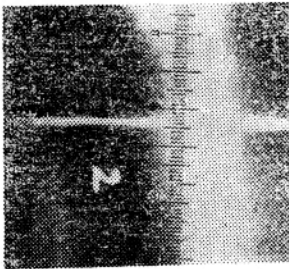


图3 同步照明系统方框图

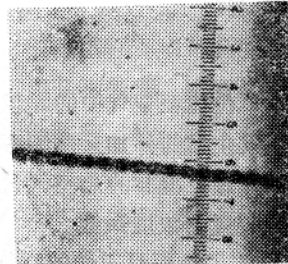
为了寻找这个频率区间，我们另外设置了同步照明系统。利用人眼的视觉滞留特性，在低倍显微镜中可清晰地观察到射流的断裂情况。其系统如图3所示。

交流信号源输出功率供给发生器，驱使压电陶瓷发生振动。为了获得与振动同步的照明，应同时为频闪灯提供同步触发信号。由于频闪灯的闪光重复频率必须低于每秒100次，因此振动的交流信号必须经分频后才能用以触发频闪灯。

根据频闪灯的特性和分频器的要求，中间插入了波形变换，波形展宽和电平转换等环节。当采用三级10分频时，压电陶瓷每振动一千次，频闪灯就亮一下。也就是每产生了一千个液滴，在显微镜中可以看到一次液滴流的图象。当闪光频率合适，发生器又工作在均匀断裂状态下，看到的的就是断裂射流的（液滴流的）稳定图象。若不是均匀断裂，则看到的是跑动的，不稳定的图象。射流及液滴稳定图象见照片1、2。若是变换不同的信号频率，就可以看到与频率相应的各自的（滴径和间距）稳定液滴流图形。因此，只要不断变换频率，在显微镜下观察并确定出现稳定图象的频率区间，这就是均匀断裂的频率区间。这个最高的断裂频率，就是我们所要使用的 f_{max} 。一般在这个区间的两端，实际运行效果并不太理想，如再各收缩10~15%它就可以作为有效运行区间来使用。



照片1 射流



照片2 射流断裂成小滴

其中的频闪及频率计，在照明时，是频闪源，在不需照明时，可作频率计来使用。它是四位数字式。跳动末尾一个字，相当于变化0.01KHz。

如果显微镜目镜中的分划板是测微尺，便可用来测量液滴的间距、也就是振动的波长

λ , 当同时测量了频率值, 根据 $V = f\lambda$ 的关系就可以算出射流的速度。再依据 f_{max} , 就可算出射流的最小波长和射流直径。这样, 对发生器的运行状况就完全可以控制和有效地调整了。

(二) 供液量的测量和控制

为了计算液滴大小, 必须准确知道供液量 Q , 在我们的装置中, 由于没有定量注射泵, 因而采用了恒压法供液方案。即采用储气罐中的压缩空气来保证储液罐中的液体在整个运行过程中, 受到恒定的压力。在微孔大小固定, 溶剂性质相同, 液体过滤器正常时, 一定的液压可以稳定地对应于某个确定的供液量。调节储气罐中的压力, 便可得到不同的供液量。

供液量采用的是滴定管计量法。就是把喷射的液体直接接收在滴定管内, 由计量在确定的时间内接收到的液体射流总量, 可算出供液量。这个方法比较直接和准确。

(三) 装置所发生的气溶胶粒子粒径的测量方法

粒径的理论计算值与实际发生值的符合程度, 是本装置的重要指标之一。从理论上讲, 粒径大小只与供液量, 频率和溶液浓度有关。但在实际的运行中, 由于气流的作用, 有可能把液滴破碎成几个小滴或者几个液滴凝并成较大的液滴。因此在研究中必须对所发生的颗粒粒径进行实测。由于受目前的条件限制, 我们只对固体颗粒作这种分析。

粒径测量, 在一般情况下是用光学显微镜来进行的。它的目镜测微计的格值是 1.22 微米和 0.556 微米两种。由它作粒径大小和粒径均匀性的观测。在作比对或作标准样片测量时, 则采用电子显微镜来进行。我们用的是, 日本 JEOL 的 JSM-350 型扫描电镜, 放大倍数在 2000 倍以上。在拍摄电子显微镜照片时, 先观察标本总体的均匀性, 然后选取粒子数较多的部位拍照, 最后用读数显微镜对照片上的粒子粒径进行逐个测量, 求得其平均值。两者的测量样品都是用微孔滤膜取样后制得的。

(四) 装置所发生的气溶胶浓度值的测量方法

发生器发生的实际浓度值, 也是本装置的重要参数, 在实验中采用了粒子计数器测量法和微孔滤膜—光学显微镜测量法两种方法。在我们的实验中, 发尘浓度的绝对值, 是用微孔滤膜采样, 用光学显微镜计数法来求得的。只要尘粒在滤膜上的分布均匀, 用此方法作浓度计量是可靠的⁽⁸⁾⁽⁹⁾。在使用粒子计数器作浓度测量时, 也仅是在运行参数变化不大的范围内, 用来作相对浓度变化的比较, 以便于对运行参数作一些对比性选择。鉴于气溶胶在发生的过程中不可避免地总是存在着一定的损耗, 所以发生的浓度总要低于理论浓度。把微孔滤膜的测定值与理论浓度值之比称为本装置的浓度系数。理想情况下, 系数应是一个变化不大的数值。而实际上, 它是会在一定范围内变化的。它与所发生的气溶胶粒径的大小及发生器的运行频率以及发生器的机械几何参数有关。所以只能根据微孔滤膜—光学显微镜计数法的结果测算其浓度系数, 并提出能得到较大浓度系数值的一些条件, 作为建议选择的运行条件。在变化及选择这些条件时, 亦借助了自动计数仪器的相对比较法。

对于浓度的稳定性与均匀性测量, 目前只能借助于相对比较法。把包括自动计数器在内的不稳定性, 作为发生装置的发生不稳定性来使用。好在它的稳定性与均匀性, 还是令人满意的。

四、装置的性能测定结果及运行参数的选择实例

(一) 气溶胶粒子的实际粒径测量结果

为了能测得所发生粒子粒径的准确值,我们把亚甲基蓝(MB)作为溶液中的非挥发性物质来使用。因而粒子是固体的球形小颗粒。用微孔滤膜取样,扫描电镜拍片后,测量电镜照片上的粒子直径,计算出它的实际粒径。

我们先后测量了几种条件下得到的MB粒子。测量结果见表1。

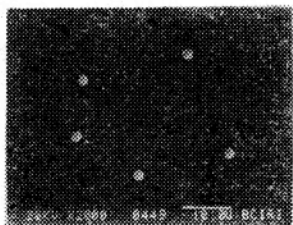
亚甲基蓝粒子粒径值测量比较

表 1

| 标本编号 | 微孔直径 (微米) | 溶液浓度 (体积比) | 频率 (千赫芝) | 供液量 (毫升/分) | 理论粒径 | 光学显微镜粒径 | 电子显微镜粒径 | D_p 校- D_E DE ×100, % |
|---------|--------------|---------------|-------------|---------------|------------------|-----------------|------------------|---------------------------------|
| | | | | | $D_{p校}$ (微米) | $D_{光}$ (微米) | D_E (微米) | |
| 3-4-5 | 20 | 1/8000 | 86.95 | 0.194 | 2.07 ± 0.04 | 2.2 ± 0.3 | 2.12 ± 0.09 | -2.4 |
| 2-11-16 | 18 | 1/7030 | 70.50 | 0.142 | 2.08 ± 0.04 | 2.0 ± 0.3 | 2.20 ± 0.05 | -5.5 |
| 3-4-25 | 16 | 1/8000 | 55.01 | 0.100 | 1.93 ± 0.04 | 2.1 ± 0.3 | 2.03 ± 0.09 | -4.9 |
| 3-4-13 | 16 | 1/16000 | 80.02 | 0.105 | 1.45 ± 0.03 | 1.5 ± 0.3 | 1.53 ± 0.09 | -5.2 |
| 3-4-14 | 16 | 1/50000 | 78.17 | 0.106 | 1.10 ± 0.02 | 1.1 ± 0.3 | 1.02 ± 0.064 | +7.8* |
| 3-4-27 | 16 | 1/1000 | 55.11 | 0.103 | 3.87 ± 0.08 | 3.9 ± 0.3 | 3.98 ± 0.11 | -2.8 |

* 杂质波动的影响。

从测量结果看,理论粒径与电子显微镜粒径的符合程度是满意的。粒子形状见照片3和4。多数粒子是均匀的。但也有少数粒子偏大。这是由于两个或三个小滴凝并的结果,它们比正常粒径分别要大1.26倍和1.44倍。在显微镜中是很容易区分的。如果发生器运行不佳,则这种多联粒子的比例就会增多。



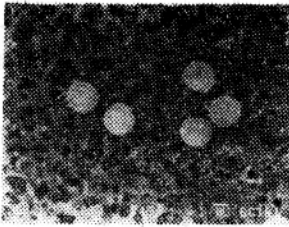
照片3 电镜照片MB粒子
 $D=2.20\mu\text{m}$ (静电取样)



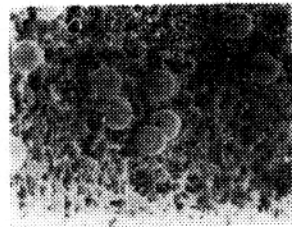
照片4 电镜照片MB粒子
 $D=2.20\mu\text{m}$ (滤膜取样)

另外有时粒子也有不很圆的情况。这是用电镜测量时变差较大的原因之一。

为了确定粒子是否是圆球形,特别在倾斜 60° 的条件下拍了电镜照片(照片6),可与粒子正面照片(照片5)作对比。



照片 5 电镜照片
粒子正面照片 $D=2.20\mu\text{m}$



照片 6 电镜照片
倾斜 60° 时的粒子照片

(二) 气溶胶浓度的实际测量结果

发生器的总气量为100升，理论浓度按方程(5)计算时($K=1$)，就得到每升空气中的粒子含量。

对实际的发生浓度可以用一个区间来加以估计。这个区间是根据对一系列发生浓度的实测数据求得的。

实际浓度的测定，是用微孔滤膜取样，用光学显微镜计数微孔滤膜的若干面积上的粒子总数，再按微孔滤膜的有效总面积和总的取样空气量计算出本装置发生的气溶胶实际浓度。几个样品的测量结果列于表2。

微孔滤膜测量的浓度

表 2

| 标 本 号 | 理 论 浓 度 值 (粒 径) | 微 孔 滤 膜 测 量 值 (滤膜有效面积 490毫米^2) |
|--------|-----------------|--|
| 3-4-11 | 48000(1.38) | 22400(67%)* |
| 3-4-13 | 48000(1.45) | 38800(81%) |
| 3-4-18 | 36000(1.03) | 31700(89%) |
| 3-4-25 | 33000(1.93) | 27200(82%) |
| 3-4-28 | 33000(3.87) | 29200(88%) |
| 3-5-4 | 33000(2.38) | 24000(73%) |
| 3-5-5 | 33000(2.91) | 26000(79%) |

* 此标本的分散情况不好，因此应发生的粒径粒子数量就偏低。

从数据可以看出，如果发生装置的浓度系数取作0.81，变动范围取作0.08，则实际发生的浓度值及其区间便可利用方程(5)从理论浓度值上推算出来。

在上述试验中的其他频率条件下，粒子计数器的监测情况是：测量的浓度值与频率值的变化是基本相对应的。因此，在正常运行的有效范围内，浓度系数可以取同一数值。

关于所发生的气溶胶浓度的稳定性及随时间的变化状况，是用粒子计数器接连计量10次或20次，每次取样1分钟或0.3分钟，求得浓度波动值来说明的。例子见表3。

可见稳定性还是很好的，也做过经1.5小时后的变动量试验，相对误差为4%（实验号2-5-20）。

| 实验号 | 接连计量的结果 | 相对误差 = (标准差/平均值) × 100, % |
|-------------------|---|--|
| 3-4-4 0.3 分钟取样 | 3483, 3448, 3493, 3413, 3386, 3475, 3426, 3537, 3458, 3473, 3528, 3487, 3516, 3552, 3444, 3514, 3521, 3546, 3535, 3478 | $\frac{46.43}{3485.7} \times 100, \% = 1.33\%$ |
| 3-4-7 1 分钟取样 | 7085, 7152, 7111, 7159, 6969, 7081, 6943, 7132, 7035, 6963 | $\frac{83.10}{7065} \times 100, \% = 1.18\%$ |

(三) 装置运行参数的选择实例

根据射流断裂的原理, 装置只要处在运行区间内, 就可获得大小均匀的粒子和相应的浓度, 但在实际运行中发现, 对于某一种直径的微孔, 只有选择在某种供液量并配合在一定频率范围内的振动频率才可得

到较好的效果。溶液浓度选择的不同, 也会稍有变化。具体情况见图 4。

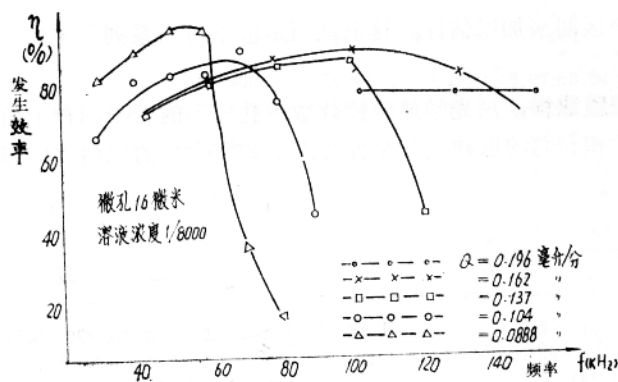


图 4 用粒子计数器作的频率效率图

可见, 各种供液量有不同的工作频率范围, 但它们的共同最佳工作区间是 55K 到 70K, 在这里, “发生效果好”, 即发生效率 η 较高、粒径又均匀。有的虽然发生效率也较高, 但粒径不均匀, 则不算“效果好”。

为了获得不同粒径的粒子, 主要应改变微孔的直径。在目前的条件下, 我们把微孔大致分成三档, 即 10 微米, 15 微米和 20 微米。只要配合适当浓度的溶液, 便可获得 1 ~ 5 微米或更大一些的粒子。如换用 30 微米的微孔, 也可以获得大于 5 微米的粒子。

为了便于选择操作参数, 我们把已经实验过的部份情况列在表 4, 以供参考。

发生器工作状态一览表

表 4

| 微孔直径 (微米) | 供液量 (毫升/分) | 频率范围 (千赫芝) | 滴径范围 (微米) | 溶液体积浓度 | 气溶胶粒径 (微米) | 气溶胶浓度 (万粒/升) |
|-----------|------------|------------|-------------|---------|------------|--------------|
| 10 | 0.083 | 50~90 | 37.57~30.88 | 1/50000 | 1.02~0.84 | 2.4~4.3 |
| 16 | 0.087 | 30~60 | 45.49~36.10 | 1/8000 | 2.27~1.80 | 1.4~2.9 |
| 16 | 0.085 | 50~60 | 37.87~35.64 | 1/2000 | 3.01~2.83 | 2.2~3.4 |
| 16 | 0.105 | 50~80 | 40.58~34.70 | 1/1000 | 4.06~3.47 | 2.4~3.8 |
| 16 | 0.093 | 50~75 | 39.02~34.06 | 1/4000 | 2.46~2.14 | 2.4~3.6 |
| 16 | 0.133 | 45~60 | 45.48~41.35 | 1/16000 | 1.80~1.64 | 2.2~2.9 |
| 16 | 0.140 | 50~90 | 44.67~36.72 | 1/50000 | 1.21~0.997 | 2.4 |
| 20 | 0.194 | 67~87 | 45.17~41.41 | 1/8000 | 2.26~2.07 | 3.2~4.2 |
| 20 | 0.117 | 30~50 | 49.88~42.07 | 1/8000 | 2.10~2.49 | 1.4~2.4 |
| 20 | 0.165 | 40~80 | 40.34~50.82 | 1/1000 | 4.03~5.08 | 1.9~3.8 |

五、装置运行参数的精度分析

本装置发生的气溶胶，有两个主要的质量参数，就是颗粒的粒径和数量。下面就对影响这两个参数的诸因素分别加以考察和叙述。

(一) 关于气溶胶粒子粒径的精度

根据前节所述，气溶胶粒子粒径的计算公式可整理成如下形式。

$$D_p = \left(\frac{6}{\pi} \frac{Q}{f} C \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

D_p ——气溶胶粒子的粒径；

Q ——射流的流率或称供液量；

f ——发生器的工作频率；

C ——液体中非挥发性物质的体积浓度。

那末

$$\frac{dD_p}{D_p} = \frac{1}{3} \left\{ \frac{dQ}{Q} - \frac{df}{f} + \frac{dC}{C} \right\} \quad (7)$$

1. 供液量 Q 的误差

系统供液量的测量是用精度较高的酸滴定管计量法。其测量误差由以下四个方面构成。(1) 滴定管本身的误差；(2) 测量中前后两次读值误差；(3) 测时误差；(4) 计量过程中溶剂的蒸发损耗误差。

滴定管的误差，可用称重法进行校对。滴定管的满刻度为10毫升，1毫升分为20个小格。所以最小分度为0.05毫升。常用的范围是0~3毫升。

称量瓶经过恒重，从滴定管中放入大约1毫升的二次蒸馏水，称量瓶的增重量就是该室温下所量体积的重量 ΔW 。这个重量被该室温下水的密度除，就是排入称量瓶内的水的体积数 V_0 ，它与由滴定管测得的体积数之差 ΔV 和 V_0 之比，就定为滴定管的分度相对误差。测量数据见表5。

称重法对滴定管分度的标定 $t_{室} = 13.9^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 56\%$, $d_{\text{H}_2\text{O}}^{13.9} = 0.998$ 表5

| 瓶号 | 瓶自重 W_1 (克) | 加入水的体积 V (毫升) | (瓶+水)重 W_2 (克) | 增重 $\Delta W = W_2 - W_1$ (克) | 水体积 $V_0 = \Delta W / d_{\text{H}_2\text{O}}^{13.9}$ (毫升) | 体积差 $\Delta V = V - V_0$ (毫升) | 误差 $\Delta V / V_0$ (%) |
|-----|---------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------|
| 1-1 | 9.6633 | 1.08-0.07=1.01 | 10.6833 | 1.02 | 1.022 | -0.012 | -1.18 |
| 1-2 | 9.6220 | 0.98-0.00=0.98 | 10.6119 | 0.9899 | 0.9919 | -0.0119 | -1.20 |
| 1-3 | 8.7967 | 0.99-0.02=0.97 | 9.7632 | 0.9665 | 0.9684 | +0.0016 | +0.17 |
| 2-1 | 10.1285 | 1.96-1.08=0.88 | 11.0156 | 0.8871 | 0.8889 | -0.0089 | -1.0 |
| 2-2 | 9.1412 | 2.02-0.98=1.04 | 10.1787 | 1.0375 | 1.0396 | +0.0004 | +0.04 |
| 2-3 | 9.7975 | 1.99-0.99=1.00 | 10.7915 | 0.9940 | 0.9960 | +0.004 | +0.40 |
| 3-1 | 9.5090 | 3.00-1.96=1.04 | 10.5521 | 1.0431 | 1.0452 | -0.0052 | -0.50 |
| 3-2 | 9.3569 | 2.95-2.02=0.93 | 10.2929 | 0.9360 | 0.9379 | -0.0079 | -0.84 |
| 3-3 | 9.2773 | 2.98-1.99=0.99 | 10.2750 | 0.9977 | 0.9997 | -0.0097 | -0.97 |

称量用的微量天平最大称重载荷为200克，感量为0.1毫克。

从测量结果中可见，相对误差一般低于1.2%，取为1.5%。这个误差，实际上还包含有滴定管读值误差在内，现都计入滴定管误差内。

关于在测量供液量时滴定管读值的误差，一般不会超过半个最小刻度（刻度间隔约为1.7毫米），即0.025毫升，则前后两次读值的综合误差 ΔA 为0.035毫升。若每次取液量A不低于1.2毫升，则用滴定管测量的溶液体积的相对误差 $\Delta A/A$ 为2.9%。

用秒表测量开始接收液体到停止接收液体的时间间隔，误差 ΔT 不会超过2秒，而总的接收时间T一般要12~15分钟，若按10分钟计算，相对误差 $\Delta T/T$ 不会大于0.33%。

再考虑溶剂在接收过程中的损耗问题。

我们使用的溶剂是无水乙醇，当射流喷出后使它立即进入滴定管，并与管壁接触，形成液膜流进滴定管。滴定管管口面积约为0.5厘米²，就作为溶剂的蒸发面积。若让无水乙醇在称量瓶中蒸发，其蒸发面积为3.24厘米²。根据蒸发时间，蒸发前后的重量差，可计算得在单位时间内，单位面积上的蒸发量，具体数据见表6。

无水乙醇在室温下的自然蒸发量 $t = 16.3^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 47\%$ 表 6

| 瓶 号 | 瓶与无水乙醇总重量(克) | | 总 蒸 发 量 | 蒸 发 时 间 | 蒸 发 量 |
|-----|--------------|-------------|----------------|---------|------------------------|
| | 蒸 发 前 W_1 | 蒸 发 后 W_2 | ΔW (克) | t (分) | (克/厘米 ² ·分) |
| 1 | 8.0027 | 7.9212 | 0.0815 | 93 | 0.000270 |
| 2 | 8.2280 | 8.1453 | 0.0827 | 95 | 0.000268 |

按测定时间须15分钟算，无水乙醇密度为0.789，在测定过程中无水乙醇的蒸发体积为0.00256毫升。就可以忽略不计了。

所以供液量的测量综合误差按下式计算为

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \pm \left\{ \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A} \right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} = \pm \{0.015^2 + 0.029^2 + 0.0033^2\}^{\frac{1}{2}} = \pm 0.033 \quad \text{即约为} \pm 3.3\%$$

2. 关于振动频率 f 的测量精度问题，频率由DX-1信号发生器供给，并由数字频率计监督实测。在一级分频后测量时，取值因最后一位数的变动而会有 $\pm 0.005\text{KHz}$ 的误差。通常操作频率为50—80KHz。所以相对误差很小。可以忽略。若在三级分频条件下测量，则最后一位数字可有 $\pm 0.5\text{KHz}$ 的误差。相对误差也仅为1%。

3. 溶液的体积浓度对粒径的影响，有两个方面，一是溶液的体积浓度在配制中的误差，二是溶剂中本身含有的非挥发性物质的影响。

为了获得小粒径的粒子，必须采用小直径的微孔（10微米以内）和溶剂蒸发技术相配合的办法来达到。但目前我们很难获得小直径的微孔，并且操作要求很严格，否则很易堵塞。当微孔孔径在15微米左右时，为了获得1微米粒径的粒子，溶液的浓度要求在1/50000左右。也就是说，溶质浓度为20PPM。在我们使用的无水乙醇中（化学纯和分析

纯), 所含的不挥发物质成份为0.001%, 也就是为10PPM左右。这个量几乎与溶质的浓度相当。若把杂质浓度用I表示, 溶液浓度用C表示, 杂质在粒子粒径中引入的系统误差可以用计算来校正。

$$D_{p校} = \left[\frac{6}{\pi} \frac{Q}{f} (C+I) \right]^{\frac{1}{3}} = D_d (C+I)^{\frac{1}{3}}$$

或
$$D_{p校} = \left(1 + \frac{I}{C} \right)^{\frac{1}{3}} D_p \quad (8)$$

式中: D_p ——不考虑杂质时的粒子计算粒径;

$D_{p校}$ ——考虑杂质后的粒子计算粒径。

为了便于比较, 把几种不同浓度下的溶液的计算粒径与杂质的影响情况列成表7。

粒子粒径的杂质质量校正表

表 7

| 溶液体积浓度 | 非挥发性物质含量 (PPM) | 溶剂杂质 (PPM) | 微孔直径16微米 滴径35微米 | | |
|---------|-------------------|---------------|-----------------|---------------|--------|
| | | | D_p (微米) | $D_{p校}$ (微米) | 误差 (%) |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | — |
| 0 | 0 | 10 | 0 | 0.754 | — |
| 1/50000 | 20 | 10 | 0.950 | 1.088 | +14.6 |
| 1/16000 | 62.5 | 10 | 1.389 | 1.459 | +5.0 |
| 1/8000 | 125 | 10 | 1.750 | 1.795 | +2.6 |
| 1/4000 | 250 | 10 | 2.205 | 2.234 | +1.3 |
| 1/1000 | 1000 | 10 | 3.50 | 3.512 | +0.33 |

可见溶液浓度高于1/8000时, 杂质引入的误差是很小的, 而浓度很低时, 应对计算粒径加以必要的修正。这是作为系统误差来处理的。虽然无水乙醇的各批号之间, 杂质质量也有不同, 在此就不详细讨论了。如有必要, 可对无水乙醇中的实际杂质含量直接测定。

溶液浓度的配制误差主要是用分度吸管和量筒计量液体时的误差而引起的。例如, 配制1/1000DOP无水乙醇溶液时, 用满刻度为2毫升的分度吸管(每分度为0.02毫升, 其容量允差为±0.02毫升)和100毫升的量筒(每分度为1毫升, 其容量允差为±0.8毫升)分别量取DOP(邻苯二甲酸二辛酯)和无水乙醇。若要配制的总量为500毫升, 则DOP需0.5毫升, 无水乙醇需500毫升。各要量取一次和5次。若以分度吸管的半个刻度0.01为DOP的可能读值误差, 其相对误差为2%。再考虑容量允差, 其容量相对误差为4%, 则量取DOP的综合相对误差共为4.5%。无水乙醇的每次读值误差取半格(0.5毫升), 容量差为±0.8毫升, 则每次量取的综合误差为0.94%。那末溶液浓度C的综合相对总误差

$$\Delta C/C = \pm \left\{ \left(\frac{\Delta V_1}{V_1} \right)^2 + 5 \left(\frac{\Delta V_2}{V_2} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} = \pm \left\{ (0.045)^2 + \right. \\ \left. + 5(0.0094)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \approx \pm 5.0\%$$

根据以上的计算, 气溶胶粒子粒径的总误差为

$$\frac{\Delta D_P}{D_P} = \frac{1}{3} \left\{ \left(\frac{\Delta Q}{Q} \right)^2 + \left(\frac{\Delta f}{f} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{C} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \times 100, \%$$

$$= \frac{1}{3} \left\{ 0.033^2 + 0.01^2 + 0.05^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \times 100, \% \approx \pm 2\%$$

假如再考虑液滴在空气中运动时，受到阻力和重力的作用而发生变形的因素，粒径的相对误差也许会比上述计算的数值要大些。

对于固体的MB染料来说，量取的体积数值误差，主要决定于MB的真密度的误差，根据测量，一般不会超过4%。因此用天平称取MB的数量时，MB的体积误差可按4%计算，总误差与上述结论相同。

(二) 关于气溶胶浓度的精度

发生的气溶胶浓度，在理论上仅与振动频率和总空气量有关。由于振动频率有足够的精度，气溶胶的理论浓度误差，就在于总空气量的误差了。

总空气量由两部份组成。它们是分散小滴流的分散空气和让小滴蒸发的稀释空气，两者均用浮子流量计来测量。分散空气量为2.8升/分，稀释空气量为97升/分，使总空气量约为100升/分。所以总空气量的误差来源主要是稀释空气量的误差。稀释空气流量计经中国计量科学研究院流量室进行过定点校核。因此，系统误差可以略去。但在实际运行中，浮子有脉动，脉动量的大小一般不超过一个分度，约1.5升/分。对浓度的影响约为1.5%。

但是，液滴的实际运动状态并非理想的。液滴在运动过程中有凝并现象，在筒壁上也有粘附损耗，液滴在静电中和器的入口处也会发生冲击碰撞的损耗等。因此，粒子的实际发生浓度值总是低于理论上发生的浓度值的。这个差值是一种宏观的统计误差。它是大量运动液滴的集体表现为基础的。在本文中，这部分误差我们归结在“装置的浓度系数”K这个参数中了。

在气溶胶的粒径小于3.5微米时，从表2的数据中可以看出，装置的浓度系数K，大约要在±0.08的范围内变化，而平均值为0.81。在计算发生浓度时，可采用这个平均值数据。在对装置发生浓度的可能变动范围作估计时，则可采用±0.08这个数据。

六、装置对粒子计数器的校核

在实验过程中，有机会对美国的Royco 202型粒子计数器（简称202）和日本的PM730—D₃P型粒子计数器（简称D₃P）各一台作了性能测量。现把测量结果和初步分析介绍如下。

从测定中，可发现这两种仪器是有系统差别的。202对于比较小的粒子测到的粒子数偏高，对于较大的粒子测到的粒子数偏低。这是由于它的气路系统没有气套保护，小粒子有可能随着气流回旋而被多次测量。大粒子则因惯性缘故有可能越出敏感区而不能被测到。D₃P则因有气套保护而这种现象不明显。两台仪器同时对发生的气溶胶进行测量的结

果见表 8。表中把仪器测到的浓度值与理论浓度值之比，称为仪器的测定效率，以 φ 来表示。仪器都进行过灵敏度校正和流量校正。仪器的 D_p 值指的是仪器的峰值所在名义粒粒档。如果峰值分布占两档，则排在前面的是粒子数较多的一档。

两种粒子计数器的测定结果 表 8

| 气溶胶的发生条件 | | | ROYCO 202 | | PM-730-D ₃ P | |
|---------------------|----------|-----------------------|---------------|----------|-------------------------|----------------|
| 运行参数 | 频率 (KHZ) | 粒 径 (μm) | φ (%) | 仪器上的峰值位置 | φ (%) | 仪器上的峰值位置 D_p |
| 微孔 10 μm | 50.0 | 1.02 | 96 | 1.2, 1.0 | 83 | 1.2, 1.0 |
| C 1/50000 | 70.0 | 0.91 | 99 | 1.0 | 88 | 1.0 |
| Q 0.0833 | 90.4 | 0.84 | 106 | 1.0, 0.8 | 96 | 1.0, 0.8 |
| 微孔 20 μm | 60.1 | 1.22 | 84 | 1.2 | 78 | 1.2 |
| C 1/50000 | 70.1 | 1.16 | 91 | 1.2 | 81 | 1.2, 1.0 |
| Q 0.172 | 80.0 | 1.11 | 93 | 1.2, 1.0 | 83 | 1.2, 1.0 |
| 微孔 20 μm | 60 | 2.57 | 53 | 2.0, 3.0 | 59 | 3.0 |
| C 1/8000 | 80 | 2.34 | 63 | 2.0 | 65 | 3.0 |
| Q 0.256 | 100 | 2.17 | 68 | 2.0, 1.5 | 75 | 2.0, 3.0 |
| | 120 | 2.04 | 69 | 1.5, 2.0 | 76 | 2.0, 1.5 |
| 微孔 20 μm | 40.0 | 3.25 | 39 | 3.0, 4.0 | 50 | 5.0 |
| C 1/4000 | 50.1 | 3.01 | 48 | 3.0 | 58 | 5.0 |
| Q 0.172 | 60.1 | 2.84 | 53 | 2.0, 3.0 | 63 | 4.0, 5.0 |
| | 70.2 | 2.69 | 58 | 2.0 | 70 | 4.0 |
| 微孔 20 μm | 50 | 4.77 | 35 | 5.0, 4.0 | 61 | 8.0 |
| C 1/1000 | 60 | 4.50 | 39 | 4.0 | 68 | 8.0 |
| Q 0.172 | 70 | 4.28 | 46 | 4.0 | 73 | 8.0, 6.0 |
| | 80 | 4.09 | 33 | 4.0 | 61 | 6.0, 8.0 |

从表 8 中也可看出， D_3P 测定的粒子粒径值比所发生的粒子粒径值要大、粒径越大，相差越远。对粒径在 1 微米附近的粒子又比较接近于所发生的粒子粒径。202 则没有这样明显的偏离。

由于粒子计数器本身的分档较粗，不易分辨，我们把 202 的前置输出直接用记忆示波器记录后加以测量，求得其平均幅度。对照分档的信号幅度指标，就可确定仪器的名义粒径值。数据见表 9、表 10。发生的粒子粒径为 3.81 微米。

粒子计数器本身显示的结果 表 9

| 仪器粒径档(微米) | 3.0 | 4.0 | 5.0 | 6.0 | 8.0 |
|-----------|-----|-----|------|-----|-----|
| 单位体积内粒子数 | 1 | 228 | 1664 | 101 | 28 |

记忆示波器上测量的结果 表 10

| 信号幅度(伏) | 2.4 | 2.5 | 2.6 | 2.7 | 2.8 | 2.9 | 3.0 | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.6 | 3.7 | 3.8 | 3.9 | 4.0 | 4.1 | 4.2 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 数 量 | 3 | 8 | 23 | 37 | 81 | 103 | 104 | 71 | 39 | 14 | 4 | 1 | 3 | 5 | 0 | 1 | 4 | 16 | 5 |