

УДК 53.08

**ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ
В СПЕКТРОМЕТРАХ ДЛЯ РЕФЕРЕНТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ
ЧАСТИЦ С РАЗМЕРОМ ОТ ОДНОГО НАНОМЕТРА
ДО НЕСКОЛЬКИХ МИКРОН**

**Л. Бустин, Т. Тритшер, Ж. Фарнсворт, С. Елзей, Х-Г. Горн,
Б. Осмондсон, Р. Калдов, О.Ф. Бисхоф**

*TSI GmbH, 52068 Aachen, Germany, +421 908 932 215,
lucia.bustin@tsi.com*

TSI Incorporated, 55126 Shoreview, MN, USA

С помощью спектрометров серии SMPST[™] и генераторов аэрозолей TSI можно получить прецизионное распределение частиц по размерам и выполнить калибровку приборов в диапазоне от 1,1 нм до нескольких микрометров.

It is possible to get precision particles size distribution and fulfill instruments calibration in range from 1,1 nm to several micrometers by SMPST[™] TSI spectrometers and aerosol generators.

Ключевые слова: спектрометры, генераторы аэрозолей, прецизионное распределение частиц.

Key words: spectrometers, aerosol generators, precision particles size distribution.

Введение

Преимущества метода измерения размеров с использованием технологии электрической подвижности частиц хорошо продемонстрировано (Knutson & Whitby, 1975; Wang & Flagan 1990). Эта технология обладает высокой точностью измерений, установлена неопределенность всего в 1 % (G. Mullholland et al., 2006) при контроле стандартных эталонных материалов 60 и 100 нм. Национальный институт стандартов и технологий (NIST) использует электрическую подвижность для надежного контроля размеров частиц своего стандартного эталонного материала 0,1 мкм в пределах декады (P. Kinney et al., 1991; Mullholland et al., 1999).

Позднее, метод электрической подвижности стали использовать более широко для измерений размеров искусственно созданных наночастиц по месту (in-situ) практически в реальном времени, синтезированных в различных связанных с аэрозолями процессах, таких, как синтез диффузионный пламени, пиролиз спреев, температурная плазма, процессы горения и т.д. С коммерциализацией нанотехнологии и ростом интереса к мониторингу выбросов и атмосферному мониторингу возросла потребность точного измерения размеров наночастиц и частиц микронного диапазона. В данной статье

приведен краткий обзор технологии электрической подвижности, интегрированной в сканирующем подвижность спектрометре-анализаторе частиц TSI (SMPS™, модель 3938) и электростатического разделения частиц, как инструмента для калибровки других приборов для измерения размеров наночастиц. Кроме частиц с малым размером, мы обратим внимание на методы точного измерения размеров частиц в микронных диапазонах. Поэтому далее мы представим анализатор аэродинамического размера частиц TSI (APST™, модель 3321) и оптический анализатор размеров частиц (OPS, модель 3330) для измерения размеров больших частиц.

Принципы и метод

Спектрометр SMPS™ состоит из модуля пробоподготовки, устройства биполярного заряда, классификатора наночастиц по размерам и детектора наночастиц. Рисунок 1 содержит схему всей системы. Модуль пробоподготовки (как правило, импактор или циклон) предотвращает попадание больших частиц микронного диапазона размеров. Устройство биполярного заряда (называемое также нейтрализатор) устанавливает равновесие биполярного заряда частиц. Такие определенные условия заряда необходимы для разделения частиц по размерам с использованием электрической подвижности. Частицы разделяются по размерам в анализаторе дифференциальной подвижности (DMA). Электрическое поле внутри DMA разделяет частицы по их электрической подвижности, которая обратно пропорциональна размеру частиц. Электрическая подвижность частиц есть функция расхода, геометрических параметров и напряжения центрального электрода. Поток монодисперсных частиц, выходящий из DMA, подсчитывается конденсационным счетчиком частиц (CPC). В CPC одиночные частицы больше 2 нм вырастают до микронного размера за счет конденсации на них рабочей жидкости (спирта или воды). CPC регистрирует эти частицы оптическим методом. Распределение частиц по размерам получают путем изменения приложенного высокого напряжения в DMA, которое изменяет электрическое поле, последующего сканирования всего распределения по размерам. Эта технология имеет хорошую репутацию за ее надежность и за тот факт, что она основана на базовых физических принципах. При фиксированном электрическом напряжении электростатический классификатор становится источником (генератором) частиц со строго монодисперсным размером. Этот факт часто используется как основной инструмент для калибровки других приборов в диапазоне от 2,5 нм до 1 мкм.

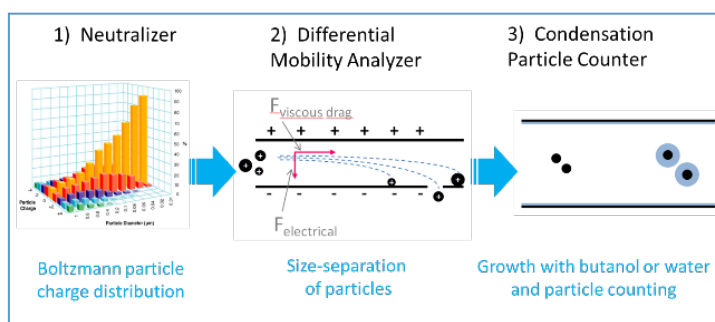


Рис. 1. Основной принцип работы спектрометра SMPS™

Для того чтобы удовлетворить потребности в более быстрых разнообразных измерениях, было разработано следующее поколение классификаторов (TSI модель 3082). Эта модель имеет значительное преимущество в виде полного соответствия стандарту ISO 15900 и позволяет получить более быструю регистрацию данных с частотой до 50 Гц при более высоком временном разрешении сканирования.

Для того чтобы измерить размер частиц ниже обычного предела детектирования, TSI разработала систему SMPS™ 1 нм. Эта система измеряет частицы с аэродинамическим диаметром от 1,1 нм, который высоко востребован в науке и промышленности для таких применений, как преобразование газа в частицы, синтез наночастиц, образование ядер нуклеации и их рост, исследование эмиссии при горении. Модификация состоит в применении модернизированного DMA 1 нм, оптимизированного для минимальных диффузионных потерь, и в использовании диэтиленгликоля (DEG) в качестве новой рабочей жидкости для предварительного роста частиц, на которых будет конденсироваться перенасыщенный пар (Lida и др. (2009), Jiang и др. (2011) и Zhao и др. (2015)). Принцип работы для системы 1 нм описан на рисунке 2.

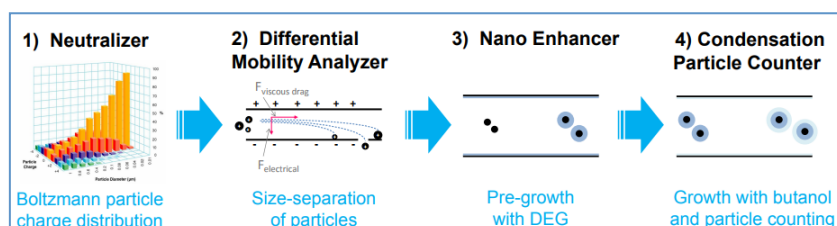


Рис. 2. Основной принцип работы спектрометра SMPS™ 1 нм

Диапазон размеров частиц для систем TSI SMPSTM может быть расширен до микронного путем добавления оптического анализатора размера частиц, который позволяет измерить большие размеры от 300 нм до 10 мкм или добавлением аэродинамического анализатора частиц APSTM для измерения в диапазоне от 500 нм до 20 мкм.

APSTM часто используется в качестве детектора больших частиц в калибровочных стендах. Аэродинамический размер частиц определяет темп их ускорения, где более большие частицы ускоряются медленнее за счет большей инерции. После выхода частиц из насадки они пересекают два частично перекрывающихся луча лазера в области детектирования (Heitbrink et al., 1991). APSTM использует запатентованную оптическую систему с двойным гребнем для детектирования событий совпадения частиц и идентификации слабых сигналов возле нижнего предела детектирования. Аэродинамический размер не зависит от плотности частиц, что делает его надежным инструментом для детектирования больших частиц (Holm et al., 1997, Stein et al., 2002).

Заключение

Спектрометры, используемые в калибровочных стендах

При конфигурировании обычных калибровочных стендов применяется один из двух основных подходов. Исходные частицы генерируются полидисперсным генератором, и монодисперсная фракция затем вырезается и отбирается для проверки размера. Или желаемый размер частиц производится непосредственно монодисперсным генератором, и только определенная концентрация затем измеряется.

В субмикронном диапазоне размеров SMPSTM имеет возможность использования электростатического классификатора в качестве генератора монодисперсных частиц. Извлекаются частицы с узким монодисперсным диапазоном размеров из полидисперсного аэрозоля, произведенного атомизатором. Получаемый в итоге монодисперсный аэрозоль будет иметь типичное геометрическое стандартное отклонение в 1,05 мкм или лучше. Только частицы со строго узким диапазоном размеров будут проходить через выход и использоваться для дальнейшей калибровки прибора. Затем параллельно измеряется концентрация с использованием CPC, подключенного изокинетически к калибруемому прибору. Схема типового калибровочного стенда для субмикронных частиц приведена на рисунке 3.

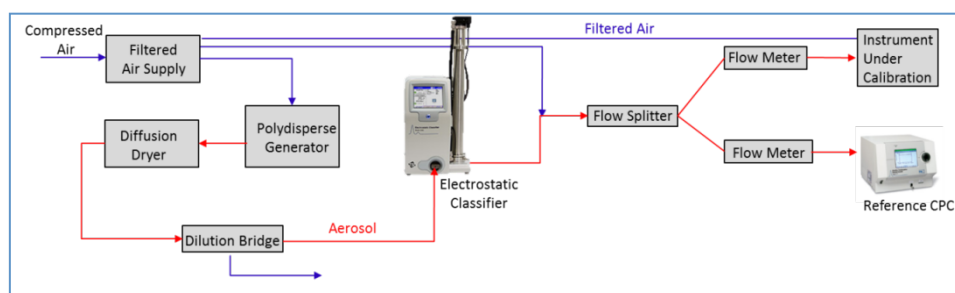


Рис. 3. Калибровочный стенд для калибровки субмикронных частиц с использованием системы SMPST™

Аналогично SMPST™, используемому для калибровки субмикронных частиц, APS™ в комбинации с монодисперсным генератором – предпочтительный инструмент для измерения распределения по размерам больших частиц до 20 мкм. Калибровочная схема с использованием системы монодисперсного генератора и APS™ изображена на рисунке 4.

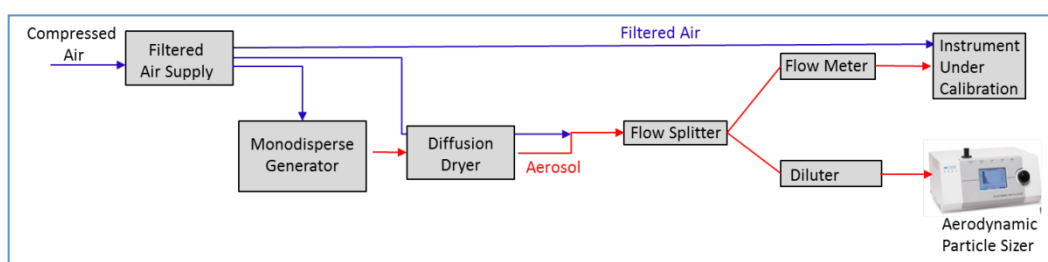


Рис. 4. Калибровочный стенд для калибровки супермикронных частиц с использованием системы APS™

В целом, можно сделать вывод, что спектрометры TSI и другие приборы TSI, включая широкое семейство генераторов, могут удовлетворить самым высоким потребностям в точном измерении размеров частиц и дальнейшей калибровке приборов, начиная от 1.1 нм до нескольких микрометров.

Литература

1. Heitbrink W., Baron P.A., Willeke K. Coincidence in Time-of-Flight Aerosol Spectrometers: Phantom Particle Creation, *Aerosol Science and Technology*, 14:112-126, 1991.
2. Holm R.L., Caldwell R., Hairston P.P., Quant F.R., and Gilmore S.J., An Enhanced Time-of-Flight Spectrometer that Measures Aerodynamic Size Plus Light-Scattering Intensity // *Journal of Aerosol Science*, 28S1:S11-S12, 1997.
3. ISO 15900:2009-05 (E) Determination of particle size distribution – Differential electrical mobility analysis for aerosol particles.
4. Kinney P., Pui D., Mullholland G., Bryner N., Use of the Electrostatic Classification Method to Size 0.1 μm SRM Particles – A Feasibility Study // *J. of NIST* 96:147, 1991.
5. Knutson E.O., Whitby, K.T. Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus Theory and Applications // *J. Aerosol Sci.* 6:443– 451, 1975.
6. Lida K., Stolzenburg M.R. McMurry P.H. *Aerosol Science and Technology*, 43(1), 81–96. Jiang // J. Chen, M. Kuang, C. Attoui, M. and McMurry P.H. (2011). *Aerosol Science and Technology*, 45(4), 510–521. Zhao J., Han H.S., Karn A., McMurry P.H. (2015). 34th AAAR Annual Conference, Minneapolis, MN, USA, Paper number 2.IM.21, 2009.
7. Mullholland G., Bryner N., Croarkin C., Measurement of the 100nm NIST SRM 1963 by Differential Mobility Analysis // *Aero. Sci. Technol.*, 31:39-55, 1999.
8. Mulholland G., Donnelly M., Hagwood C., Kukuck S., Hackley V.A., Measurement of 100 nm and 60 nm Particle Standards by Differential Mobility Analysis // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* Jul-Aug; 111(4): 257–312, 2006.
9. Stein S.W., Gabrio B.J., Oberreit D.R., Hairston P.P., Myrdal P.B., Beck T.J. An Evaluation of Mass-Weighted Size Distribution Measurements with the Model 3320 Aerodynamic Particle Sizer // *Aerosol Science and Technology*, 36:845-854, 2002
10. Wang S.C., Flagan R.C. Scanning Electrical Mobility Spectrometer // *Aerosol Science and Technology*, v. 13, 2, 1990.