

中华人民共和国国家标准

GB/T ×××××—×××××/ISO 15900:2020

粒度分布的测定 气溶胶颗粒差分电迁移率分析法

Determination of particle size distribution — Differential electrical mobility analysis for aerosol particles

(ISO/FDIS 15900:2020, IDT)

文稿版次选择

(本稿完成日期: 2023.08.15)

××××—××—××发布

××××—××—××实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言.....	IV
引言.....	V
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 符号.....	4
5 基本原理.....	5
5.1 采用 DEMC 进行粒度分级.....	5
5.2 电迁移率与颗粒粒度的关系.....	6
5.3 测量与数据反演.....	7
5.4 DEMC 传递函数.....	7
5.5 电荷分布函数.....	8
5.6 DMAS 中颗粒损失.....	9
5.7 非球形颗粒的影响.....	10
5.8 测量小于 10 nm 的颗粒粒度.....	10
5.9 测量结果的可追溯性.....	10
6 系统与设备.....	11
6.1 常规配置.....	11
6.2 组件.....	12
7 测量程序.....	13
7.1 仪器的设置和准备.....	13
7.2 测量前检查.....	15
7.3 测量.....	15
7.4 维护.....	16
8 定期测试和校准.....	16
8.1 概述.....	17
8.2 零点测试.....	17
8.3 流量测试.....	17
8.4 电压校准.....	18
8.6 粒度测量校准.....	18
8.7 粒度精度测试.....	22
8.8 数量浓度校准.....	23
9 在固定电压下使用 DEMC 生成选定尺寸的颗粒.....	23
9.1 概述.....	23

9.2	带电颗粒.....	24
9.3	使用校准球体进行尺寸校准.....	24
9.4	鞘流.....	24
9.5	滑移修正（如果适用）.....	24
9.6	电压（如果适用）.....	24
9.7	总体不确定度的计算.....	25
10	检测报告.....	25
附录 A	（资料性） 荷电调节器和电荷分布.....	26
附录 B	（资料性） 颗粒检测器.....	35
附录 C	（资料性） 滑移修正系数.....	38
附录 D	（资料性） 数据反演.....	41
附录 E	（资料性） 圆柱 DEMC.....	55
附录 F	（资料性） DMAS 的粒度校准证书示例.....	59
附录 G	（资料性） 10 nm 以下颗粒测量的良好操作规程.....	62
附录 H	（资料性） 整体系统测试示例.....	64
附录 I	（资料性） 比较不同方法下层管流中的扩散损失.....	68
附录 J	（资料性） 非球形颗粒影响的修正.....	72
	参考文献.....	73

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规则起草。

本文件使用翻译法等同采用ISO 15900:2020《粒度分布的测定 气溶胶颗粒差分电迁移率分析法》。

本文件由全国颗粒表征与分检及筛网标准化技术委员会（SAC/TC 168）提出并归口。

本标准起草单位：南京理工大学、南京威普粉体工程有限公司、苏颗粒科技南京有限公司、青岛众瑞仪器有限公司、江苏省颗粒学会、淮阴工学院、中国计量大学、连云港市沃鑫高新材料有限公司、常州大学等。

本标准主要起草人：杨毅、薛丹、茆平、何春雷、王欢、刘凯、庄泳、朱培武、黄威、陈九玉、顾傲天、任杰。

引 言

气溶胶颗粒的差分电迁移率分级与分析方法,已被广泛用于纳米级到微米级的各类气溶胶颗粒的测量。同时,带电颗粒的电迁移率分级可获得粒度可知的单分散颗粒,并用于校准其他仪器。该方法基于简单的物理原理,已成为气溶胶技术领域的重要组成部分,如气溶胶仪器、基于气溶胶的材料生产、半导体工业生产洁净环境控制、大气气溶胶科学、工程化纳米颗粒表征等。然而,为准确使用电迁移率分级与分析方法,需充分注意以下问题:滑移修正系数、附着系数、粒度相关的气溶胶颗粒粒度电荷分布,以及将测量的迁移率分布反演为气溶胶分布粒度方法。

因此,有必要建立运用差分电迁移率分析方法对气溶胶颗粒进行分级的标准,为颗粒粒度和数量浓度的测量提供一种恰当的质量控制方法。

粒度分布的测定 气溶胶颗粒差分电迁移率分析法

1 范围

本文件提供了通过分析气溶胶颗粒的电迁移率测定其粒度分布的方法与要求，通常称为气溶胶颗粒差分电迁移率分析法。

本方法适用于测量粒度范围为1 nm-1 μm的颗粒。

本文件包括不确定度的计算方法，但不涉及特定仪器设计或有特殊要求的粒度分布测量。

本文件不包括在特定标准或指南中定义的差分电迁移率分析系统（DMAS）应用的技术要求和规范，例如道路车辆应用（ISO/TC 22）、环境测量（ISO/TC 146）或纳米技术（ISO/TC 229）。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

气溶胶 aerosol

悬浮在气体中的固体和/或液体颗粒体系。

3.2

附着系数 attachment coefficient

离子和气溶胶颗粒的附着概率。

3.3

双极荷电 bipolar charging

使气溶胶颗粒带上正、负电荷特定分布的过程。

3.4

双极荷电器 bipolar charge conditioner

使气溶胶颗粒带上正、负电荷特定分布的装置。

3.5

荷电 charging

使气溶胶颗粒具有与粒度相关的单极性或双极性电荷的特定分布的过程。

3.6

荷电调节器 charge conditioner

在通过其中的气溶胶颗粒上,建立已知的、与粒度相关的条件电荷分布的装置或DMAS的组成部分。

3.7

电荷分布函数 charge distribution function

与颗粒粒度相关的条件电荷分布的数学和/或经验描述。

3.8

凝结颗粒计数器 (CPC) condensation particle counter

测量气溶胶颗粒数量浓度的仪器。

注1: 被检测颗粒粒度通常为几纳米至几百纳米。

注2: CPC是与DEMC一起使用的一种检测器。

注3: 在某些情况下,凝结颗粒计数器可称为凝结核计数器(CNC)。

3.9

条件电荷分布 conditioned charge distribution

在单极性或双极性荷电调节器下游的气溶胶仪器中,由电荷分布函数定义的气溶胶颗粒上的单极性或双极性电荷的分布,该电荷分布函数在足够长的时间内处于稳定状态。

3.10

临界迁移率 critical mobility

DEMC(3.11)的仪器参数,用于界定以气溶胶形式自DEMC排出的气溶胶颗粒的电迁移率,可以通过仪器结构、气溶胶流速、鞘气流速率以及电场强度来确定。

注: 大于或小于临界迁移率的颗粒迁移到电极上或随过剩流量排出,而不会以气溶胶形式从DEMC排出。

3.11

差分电迁移率分级器 (DEMC) differential electrical mobility classifier

基于电迁移率对气溶胶颗粒分级并输送至出口的分级器。

注1: DEMC通过在电场中平衡每个颗粒的电场力及其空气动力阻力实现气溶胶颗粒的分级。被分级颗粒处于由DEMC的工作条件和物理尺寸决定的电迁移率的狭窄范围内,它们的粒度随所带电荷数不同而不同。

注2: DEMC也常缩写为DMA。

3.12

差分迁移率分析系统 (DMAS) differential mobility analyzing system

GB/T ×××××—×××××/ISO 15900:2020

测量亚微米气溶胶颗粒粒度分布的系统，包括荷电调节器、DEMC、流量计、颗粒检测器、互连管道、计算机及配套软件。

注：DMAS也常缩写为MPSS（迁移率粒度谱仪）。

3.13

电迁移率 electrical mobility

气体中颗粒和离子的迁移速率（3.18）与电场的比值。

3.14

等效粒度 d equivalent diameter

具有特定特性的球体直径，其在特定条件下的运动方式与所描述的颗粒完全相同。

注：本文件中使用的颗粒直径（或简称直径）通常是指电迁移率等效粒度，它定义了恒定电场的影响下，静止空气中具有相同电迁移率或相同终端迁移速率的带电颗粒的粒度。

3.15

法拉第杯气溶胶静电计 (FCAE) Faraday-cup aerosol electrometer

用于测量气溶胶颗粒电荷浓度的静电计。

注：法拉第杯气溶胶静电计包括一个导电且接地的防护杯罩，以遮盖传感元件。传感元件包含用于捕获带电气溶胶颗粒的气溶胶过滤介质、传感元件和静电计电路间的电连接以及流量计。法拉第杯气溶胶静电计测量电流范围：1飞安（fA）~10皮安（pA）。

3.16

克努森数 Kn Knudsen number

气体分子平均自由程与颗粒半径之比，是自由分子流与连续气流的指标。

3.17

层流 laminar flow

无时空关联、无不规则运动或无湍流涡流的气流。

3.18

迁移速率 migration velocity

空气中带电颗粒在外加电场内的稳态速度。

3.19

颗粒粒度 particle diameter

电迁移率等效粒度，也就是直径。

3.20

坪检测效率 plateau detection efficiency

在不受粒度影响的粒度范围内，CPC的平均探测效率。

[来源:ISO 27891:2015, 3.27, 术语“坪效率”已更改为“坪检测效率”。]

3.21

雷诺数 *Re* Reynolds number

表示惯性力与粘性力之比的无量纲数。例如，常用于气溶胶颗粒或输送气溶胶颗粒的管道。

3.22

滑移修正系数 *Sc* slip correction

无量纲系数，用于修正作用在颗粒上的阻力以实现非连续性效应，当颗粒粒度与气体分子的平均自由程相当或较小时，非连续效应变得非常重要。

3.23

斯托克斯阻力 Stokes' drag

作用于在低流速（低雷诺数）限制下相对于连续流体移动颗粒的阻力。

3.24

传递函数 transfer function

DEMC出入口颗粒浓度之比，通常表达为电迁移率的函数。

3.25

单极荷电调节器 unipolar charge conditioner

使气溶胶颗粒上的正电荷或负电荷达到特定电荷分布的装置。

3.26

单极荷电 unipolar charging

使气溶胶颗粒的正电荷或负电荷达到特定分布的过程。

4 符号

表1中下列符号适用于本文件。

表1 本文件适用的符号

符号	量	SI 单位
<i>A</i> 、 <i>B</i> 、 <i>C</i>	公式（2）中滑移修正系数的参数	无量纲
<i>c</i>	离子或分子的热速率	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
<i>D</i>	扩散系数	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}$
<i>d</i>	气溶胶颗粒直径	m
<i>E</i>	DEMC 中的电场强度	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$
<i>e</i>	元电荷为 $1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$	
<i>Kn</i>	克努森数	

k	波尔兹曼常数为 $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	
L	DEMC 的实际有效长度, 约等于气溶胶入口中点与圆柱 DEMC 出口狭缝中点之间的轴向距离	m
L_{Tube}	管路长度	m
M	空气分子质量	amu
m	离子质量	amu
N	气溶胶颗粒的数量浓度, 注意的是 C_N 也被广泛使用	m^{-3}
N_A	阿伏伽德罗常数为 $6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
N_I	离子数量浓度	m^{-3}
P	大气压	Pa
p	颗粒的基本电荷数	(无量纲)
q_1, q_2, q_3, q_4	进出空气(或气体)和气溶胶的流量	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q_a	气溶胶空气流量	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
r_1	圆柱状 DEMC 内圆柱的外半径	m
r_2	圆柱状 DEMC 外圆柱的内半径	m
Re	雷诺数	(无量纲)
S	萨瑟兰常数(在 23°C 和标准大气压下为 110.4 K)	
S_C	滑移修正系数	(无量纲)
T	绝对温度	K
t	离子的停留时间	s
U	用于在 DEMC 中建立电场的直流电压	V
V	体积	m^3
Z	电迁移率	$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Z_1, Z_2, Z_3, Z_4	描述 DEMC 传递函数的临界电迁移率	$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
β	离子在气溶胶颗粒上的附着系数	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
γ	离子复合系数	(无量纲)
δ	极限球半径	m
ε	相对误差	
μ_{gas}	气体动态粘度系数	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
λ	平均自由程	m
ρ	质量密度	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

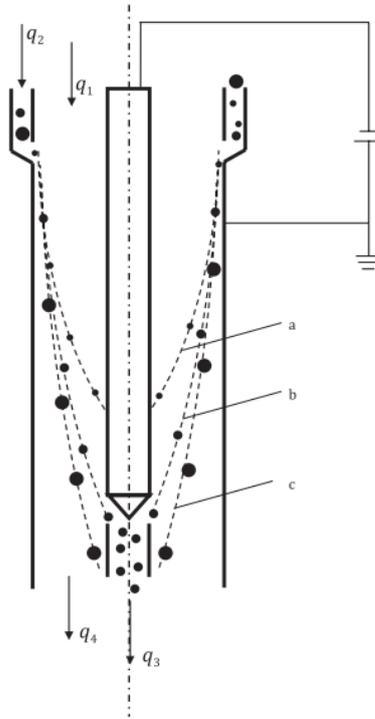
5 基本原理

5.1 采用 DEMC 进行粒度分级

DMAS 测量颗粒粒度分布基于 DEMC 中的电迁移率进行分级。DEMC 有多种设计方式, 如同轴圆柱 DEMC、径向 DEMC、平行 DEMC 等。同轴圆柱 DEMC 是一种广泛使用的设计方式, 如图 1 所示, 它由两个同轴圆柱形电极和两个进气口组成: 一个为净化后的鞘气入口 (q_1), 另一个为气溶胶样品入口 (q_2)。

部分颗粒带电的气溶胶样品, 环绕着中心位置净化后的无颗粒鞘气流, 以薄环形圆柱状进入 DEMC。通过施加电压, 内外电极间产生电场, 带电颗粒在电场中迁移。当颗粒的流体动力学流体力学

阻力与电场作用力达到平衡时，其迁移速率达到极限。此时，样品中特定极性的带电颗粒穿过鞘气流流向内电极；同时，洁净的鞘气流将带电的空气颗粒向下输送。部分带电颗粒进入靠近中心电极底部的薄环状狭缝，并被气流带到检测器（如 q_3 流向）。通过改变电压，获取不同粒度的离子其余气流（ q_4 ）从DEMC离开。



q_1 —鞘气流； q_2 —样品气溶胶气流； q_3 —筛选后的气溶胶气流； q_4 —筛选后剩余的气溶胶气流；
 a—由于高的电迁移率而被捕捉在DEMC中的颗粒轨迹；b—从 q_3 离开DEMC的颗粒轨迹；
 c—由于低的电迁移率而被捕捉在DEMC中的颗粒轨迹

图1 同轴圆柱 DEMC 原理图

当作为DMAS内的部件使用时，电压、流量及其计时等参数的测量需与颗粒检测器的输出值等测量相结合。这些参数通常由系统控制器进行控制，如图3所示。

5.2 电迁移率与颗粒粒度的关系

颗粒的电迁移率取决于颗粒的粒度和电荷。球形颗粒的电迁移率与粒度的关系可以用公式（1）表示：

$$Z(d, p) = \frac{pe}{3\pi\mu_{\text{gas}}d} S_C \dots\dots\dots (1)$$

滑移修正系数（ S_C ）将斯托克斯定律对气相中低雷诺数运动的球形颗粒阻力的计算扩展到纳米级颗粒。可近似用公式（2）表示：

$$S_C = 1 + K_n \left[A + B \exp\left(-\frac{C}{K_n}\right) \right] \dots\dots\dots (2)$$

关于滑移修正系数的详细讨论，见附录C。公式（1）和（2）中气体分子的动力学粘度和平均自由

程分别取决于载气的温度和压力。公式（3）和（4）分别用于计算非参考温度和压力下的粘度和平均自由程，参考温度记为 T_0 和参考压力记为 P_0 （见表1）。

$$\mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{gas},0} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{T_0+S}{T+S}\right) \dots\dots\dots (3)$$

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{P_0}{P}\right) \cdot \left(\frac{T_0+S}{T+S}\right) \dots\dots\dots (4)$$

萨瑟兰常数S的值见表1。

若测量报告中无明确规定，则使用公式（1）~（4）以及表1中给出的参数值计算空气颗粒物的电迁移率和粒度之间的关系。

表1 基于 $T_0=296.15 \text{ K}$ 和 $P_0=101.3 \text{ kPa}$ 的干燥空气中颗粒粒度计算电迁移率时的参数推荐值

参数	数值
$\mu_{\text{gas},0}$	$1.832\ 45\ 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
λ_0	$6.730 \times 10^{-8} \text{ m}$
S	110.4 K
A	1.165
B	0.483
C	0.997

5.3 测量与数据反演

对于给定的电源电压 U ，公式（5）给出了颗粒检测器对进入DEMC的气溶胶颗粒的响应 $R(U)$ ，该公式称为电迁移率测量响应的基本公式。凝结颗粒计数器（CPCs）响应的是颗粒数量浓度，法拉第杯气溶胶静电计（FCAEs）响应的是颗粒荷电电量：

$$R(U) = q_2 \sum_{p=1}^{\infty} \int_{d=0}^{\infty} n(d) \cdot P(d) \cdot f_p(d) \cdot \Omega(Z(d,p), \Delta\Phi(U)) \cdot W(d,p) dd \dots\dots\dots (5)$$

公式中：

$W(d,p)$ 为检测器对颗粒比例响应的相关因子。对于凝结颗粒计数器（CPCs）， $W(d,p) = \eta_{\text{CPC}}(d) / q_{\text{CPC}}$ ，其中 $\eta_{\text{CPC}}(d)$ 是CPC与粒度相关的检测效率， q_{CPC} 是CPC流量；对于法拉第杯气溶胶静电计（FCAEs）， $W(d,p) = p \cdot e \cdot \eta_{\text{FCAE}}(d)$ ，公式中 p 是颗粒基本电荷数， e 是元电荷数， $\eta_{\text{FCAE}}(d)$ 是FCAE与粒度相关的检测效率， q_{FCAE} 是FCAE测得的流量。

$n(d)dd$ 为直径为 $d \pm dd$ 气溶胶颗粒数量浓度；

$P(d)$ 为扩散损失的渗透率（见5.6和附录I）；

$f_p(d)$ 为荷电概率函数（见5.6和附录A）；

$\Omega[Z(d,p), \Delta\Phi(U)]$ 为以 $Z(d,p)$ 和 $\Delta\Phi(U)$ 作为参数的DEMC的传递函数（见5.4和附录E）；

$Z(d,p)$ 为直径为 d 、带 p 个元电荷的颗粒的电迁移率（见5.2）；

$\Delta\Phi(U)$ 为电源电压和DEMC仪器结构的函数（见5.4和附录E）。对于同轴圆柱DEMC， $\Delta\Phi(U)$ 由公式（E.2）给出。

若传递函数 Ω 、电荷分布函数 $f_p(d)$ 和最大粒度（见6.2.1）已知，可利用DEMC测量结果计算颗粒粒

度分布。示例计算见附录D。

注1：公式（5）中，当 $p = +1 \sim +\infty$ 时，DEMC带正电荷颗粒；当 $p = -1 \sim -\infty$ 时，DEMC带负电荷颗粒。

注2：DEMC可作为电容器， $\Delta\Phi(U)$ 可以连接到DEMC的电容 C_E ，此时 $\Delta\Phi(U) = U \cdot C_E / (2\pi \cdot \epsilon_0)$ ， $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

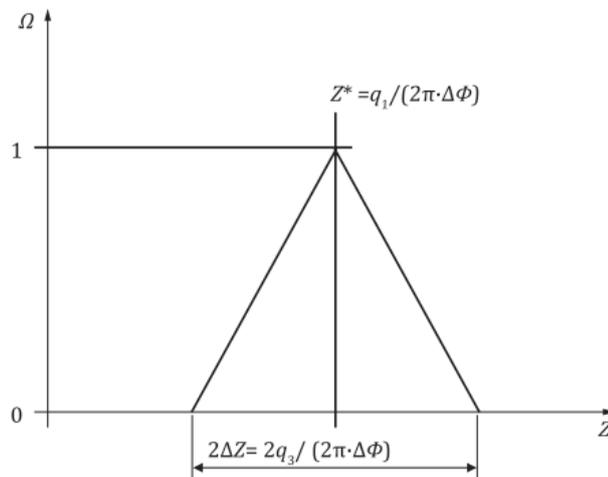
5.4 DEMC 传递函数

DEMC传递函数 Ω 定义为从入口进入DEMC的气溶胶颗粒通过检测器流出的概率，这就很容易用数学的方法来描述迁移率。传递函数取决于颗粒的电迁移率 Z 、四个体积流量（ $q_1 \sim q_4$ ）、DEMC的仪器结构和电场强度。仪器结构和电场强度对传递函数的影响用 $\Delta\Phi$ 表示， $\Delta\Phi$ 是DEMC仪器结构和电源电压的函数。对于给定的电源电压， $\Delta\Phi$ 是恒定的。

如果忽略颗粒惯性、重力沉降、布朗运动、空间电荷及其镜像力，并且DEMC中鞘气流是循环的（ $q_1 = q_4$ 且 $q_2 = q_3$ ），则DEMC的传递函数可以描述为一个半宽 ΔZ 的截角等腰三角形，其中心线位置为临界电迁移率 Z^* ，如图2所示。

当布朗运动引起的颗粒扩散显著时，DEMC分类的精度降低，对应的传递函数更宽更短。

关于同轴圆柱形DEMC传递函数的详细说明见附录E。



Z —电迁移率； Z^* —传递函数的中心电迁移率； Ω —传递函数； ΔZ —传递函数的半宽

图2 鞘气流再循环 DEMC 传递函数（ $q_1 = q_4$ 且 $q_2 = q_3$ ）

5.5 电荷分布函数

5.5.1 基本原理

如5.3所述，只有确定了与颗粒粒度有关的电荷分布函数 $f_p(d)$ ，才能计算DEMC分级的悬浮颗粒的粒度分布。在DEMC的入口处使用荷电调节器实现特定电荷分布，该分布与气溶胶颗粒的初始电荷状态无关，并且至少在DEMC中气溶胶停留的特定时间内，它处于稳态。 $f_p(d)$ 可以由一组公式或表格数据给出，通过理论模型和/或经验数据近似给出粒度相关的电荷分布。

在5.5.2中，对几种类型的双极或单极荷电调节器进行了更详细的描述。双极荷电调节器可产生正负电荷颗粒，而单极荷电调节器只产生一种极性（正或负）的颗粒。

5.5.2 放射性双极荷电调节器的电荷分布函数

对于商用放射性双极荷电调节器，标准条件下（293.15 K、101.3 kPa）空气中球形颗粒的电荷分布函数由公式（6）和公式（7）给出，其中公式（6）参数值参考表2，公式（7）参数值由Wiedensohler（1988）^[50]和Gunn（1956）^[24]推导的近似值计算得出。

$$\log[f_p(d)] = \sum_{i=0}^5 a_i(p) \cdot (\log d)^i \tag{6}$$

注1：公式（6）中*d*的单位为纳米（nm）。

公式（6）适用粒度范围：对于*p* = {-2, -1, 0, +1, +2}, 1 nm ≤ *d* ≤ 1000 nm。

表2 公式（6）中放射性离子源的系数 *a_i(p)*

<i>i</i>	<i>a_i(p)</i>				
	<i>p</i> = -2	<i>p</i> = -1	<i>p</i> = 0	<i>p</i> = +1	<i>p</i> = +2
0	-26.3328	-2.3197	-0.0003	-2.3484	-44.4756
1	35.9044	0.6175	-0.1014	0.6044	79.3772
2	-21.4608	0.6201	0.3073	0.4800	-62.8900
3	7.0867	-0.1105	-0.3372	0.0013	26.4491
4	-1.3088	-0.1260	0.1023	-0.1553	-5.7480
5	0.1051	0.0297	-0.0105	0.0320	0.5049

对于具有三个或三个以上单位元电荷的电荷分布函数*f_p(d)*，可由基于Gunn模型的公式（7）计算：

$$f_p(d) = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2\epsilon_0 dkT}} \cdot \exp\left[-\frac{p - \frac{2\pi\epsilon_0 dkT}{e^2} \cdot \ln\left(\frac{N_1^+}{N_1^-} \cdot \frac{Z_1^+}{Z_1^-}\right)}{2 \frac{2\pi\epsilon_0 dkT}{e^2}} \right] \tag{7}$$

公式中，*N₁⁺*是正离子或负离子的浓度。计算时，假设正负离子浓度相同，并且*Z₁⁺/Z₁⁻*离子迁移率取自Wiedensohler（1988），为0.875。计算结果见表3和图A.1。

注：文献Wiedensohler（1988）中两个系数在后来进行了修正，表3中的系数包含了此修正。

表3 气体中（293.15 K, 101.3 kPa）由放射性荷电调节器产生的球形颗粒双极荷电分布函数 *f_b(d)*

<i>d/nm</i>	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6
1	0	0	0	0	0	0.0048	0.9993	0.0045	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0.0083	0.9742	0.0075	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0.0225	0.9693	0.0189	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0.0514	0.9124	0.0411	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0.0002	0.1096	0.7931	0.0846	0.0001	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0.0114	0.2229	0.5814	0.1696	0.0066	0	0	0	0
100	0	0	0.0001	0.0037	0.0561	0.2793	0.4259	0.2138	0.0317	0.0017	0	0	0
200	0	0.0005	0.0053	0.034	0.1211	0.2641	0.2991	0.2043	0.0719	0.0153	0.0018	0.0001	0
500	0.0067	0.0207	0.0504	0.098	0.149	0.1816	0.1818	0.1403	0.0891	0.044	0.0173	0.0054	0.0014
1000	0.0357	0.0584	0.0854	0.1113	0.1261	0.1385	0.1235	0.1039	0.0754	0.05	0.0293	0.0154	0.0072

5.5.3 其它双极和单极荷电调节器的电荷分布函数

非放射性双极和单极荷电调节器各自的电荷分布函数的计算是复杂的，在使用数据反演程序分析测量数据之前，需要仔细的实验验证。附录A中所述的理论概念可能有助于有经验的用户计算给定荷电调节器的电荷分布函数，附录A还给出了基于X射线电离源荷电调节器的电荷分布函数的示例。

5.6 DMAS 中颗粒损失

当气溶胶颗粒与表面碰撞时，由于范德华力、静电力和表面张力而粘附在一起。除了在电场力作用下被输送到DEMC电极上的颗粒外，转移到DMAS任何内表面（例如管道）的颗粒都不能到达颗粒探测器，从而造成损失。这种损失由扩散效应和静电效应引起。由于颗粒粒度范围的关系，DMAS中惯性输送和沉积并不显著。因为DMAS几乎所有部分的气流都是层流，并且颗粒很小，所以DMAS中颗粒的主要输送机制是布朗扩散。文献Einstein (1905)^[17]认为，颗粒越小，扩散越快，损失也就越大。因此，所测得的粒度分布将不能代表小颗粒，需对DMAS中的扩散损失进行修正。

文献Gormley and Kennedy (1949)^[59]、Hinds (1999)^[60]和Willeke and Baron (1993)^[68]中分别有一组计算直管内扩散损失的方程，其结果非常相似。这些方程量化了层流通过直管的渗透率 P_{Tube} ，即颗粒离开与进入管道的浓度比。

计算扩散损失的公式见附录I。其中，附录I中计算公式还与其余三种方法进行了比较。

5.7 非球形颗粒的影响

在DEMC中，根据电迁移率对颗粒进行分级。对于球形颗粒，5.1中的公式（1）和（2）足以将颗粒的电迁移率与其粒度关联起来。对于非球形颗粒，引入迁移率等效粒度解决了公式（1）和（2）修正的复杂问题。此外，非球形颗粒的电荷分布可能与球形颗粒不同（见5.5）。

所有已发表的修正非球形颗粒效应的方法都需要了解颗粒形状；因此，它们只能用于特殊情况。修正示例见附录J。

5.8 测量小于 10 nm 的颗粒粒度

随着颗粒粒度从10 nm减小到1 nm，测量不确定度增加。当在小于10 nm的粒度范围内进行测量时，应遵循附录G中给出测量示例，以达到可接受的质量。

5.9 测量结果的可追溯性

图3和图4给出了对DMAS测量结果有影响的变量的计量溯源链。

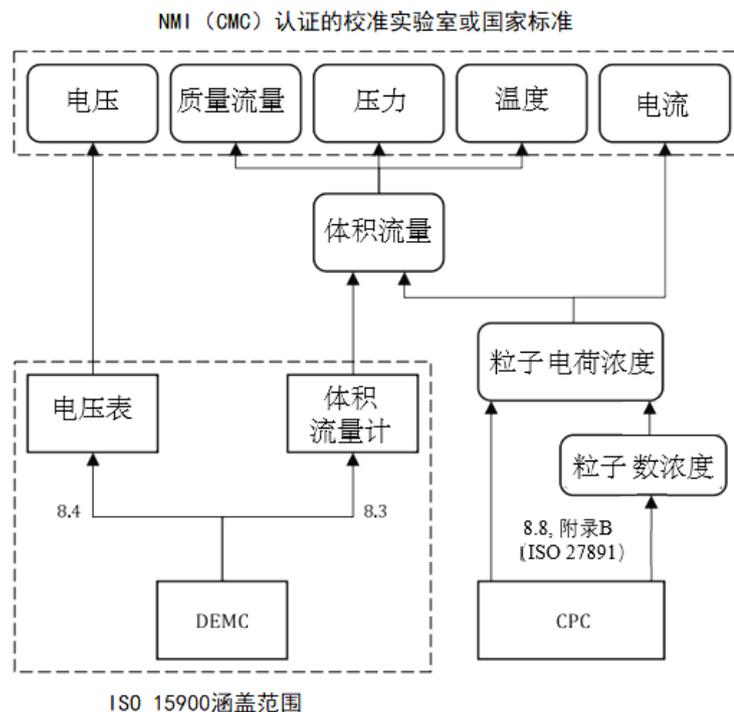


图3 DEMC 和 CPC 的可追溯性图，参照第 8 条款

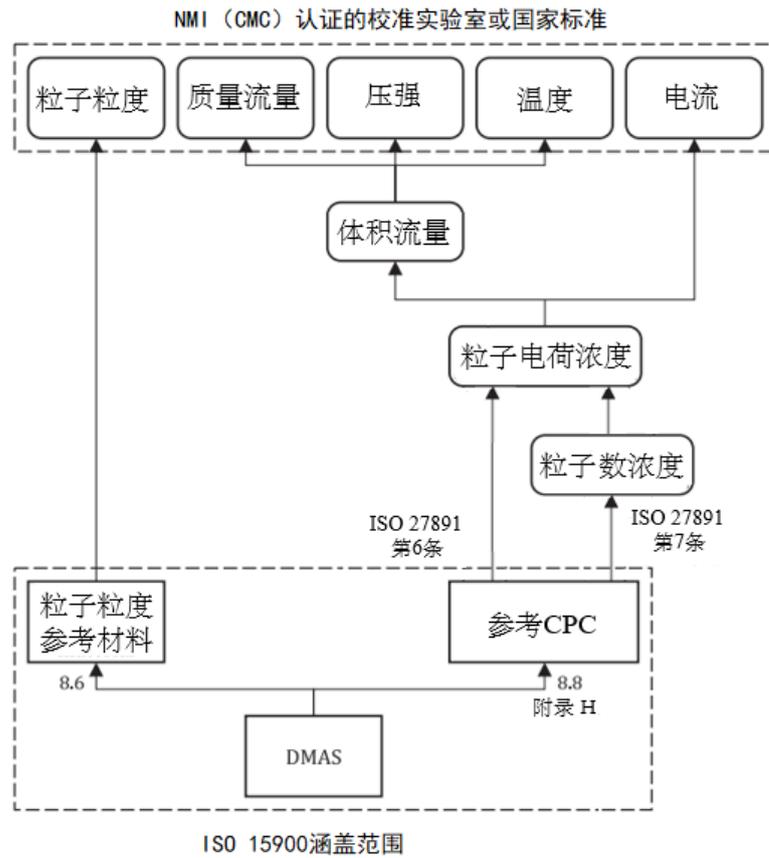


图4 DMAS 的可追溯性图（参见本文件第 8 部分）

6 系统与设备

6.1 常规配置

基于差分电迁移率分析法，测量粒度分布的完整DMAS通常具有以下基本组件（见图5）：

- a) 预调节器；
- b) 荷电调节器，即颗粒荷电调节器；
- c) 具有流量控制和高压控制的 DEMC；
- d) 气溶胶颗粒检测器；
- e) 具有数据采集和数据分析的系统控制器（通常是计算机的内置固件或专用软件）。

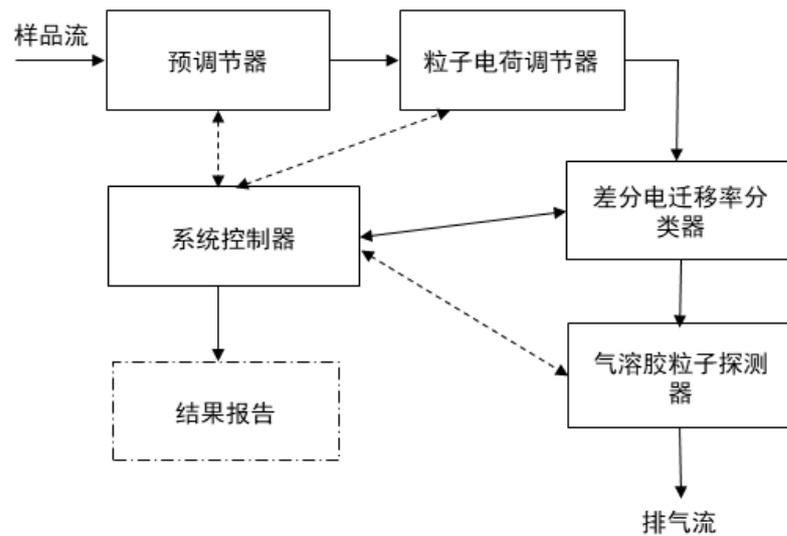


图5 差分电迁移率分析系统（DMAS）的基本组件

差分电迁移率通常用于分析空气中粒度为纳米到亚微米级的颗粒。气溶胶样品可以有多种来源,最常见的样品来自于液体悬浮液、大气颗粒物和燃烧源。颗粒预调节器和颗粒荷电调节器是使样品达到测量条件所必需的。

DMAS从气溶胶气流中分离出特定迁移率组分,并将其转移至气溶胶颗粒检测器中测量颗粒数量浓度。除了图5所示的基本系统配置外,还存在其他配置方式。例如,为了扩展粒度测量范围,可配置两个或多个并联DEMC和检测器组成的系统或多检测器系统。

整个测量由系统控制器控制,该系统控制器还可采集数据并执行数据反演。该系统控器可以作为计算机中软件和(或)硬件,也可以集成到粒度分析仪中。

6.2 组件

6.2.1 预调节器

预调节器的作用是去除大颗粒和必要时降低样品湿度。对于特定应用,可能需要其他预处理。注意:根据通过该设备的流量来校准颗粒预处理器两端的压差是一种有效的样品气溶胶流量测量方法,不会干扰进入的颗粒。

6.2.2 颗粒荷电调节器

为了从测得的电迁移率数分布计算颗粒数分布,气溶胶颗粒上应产生与颗粒大小有关的已知电荷分布。为达到此目的,可使用DEMC上游的荷电调节器。电荷分布是离子随机热扩散(布朗运动)的结果,这导致与颗粒的频繁碰撞以及离子在颗粒上的附着。应限制要带电的颗粒浓度,以使由于离子附着在颗粒上而导致的离子耗竭不会导致颗粒上的电荷显着减少。颗粒带电主要取决于所谓的 $NI \cdot t$ 乘积,即正离子或负离子 NI 的浓度乘以气溶胶颗粒与离子的典型相互作用时间 t 。在某些荷电调节器设计中,离子迁移受交流或直流电场和鞘气流的影响。

单极性荷电可以产生比双极性荷电更高的 $NI \cdot t$ 乘积,从而通过增加带电颗粒的数量来提高DMAS的传输效率。然而,增加的 $NI \cdot t$ 乘积既导致更高比例的多电荷颗粒,又导致这些颗粒上的电荷水平更高。这具有降低DEMC粒度分辨率的不利影响。因此,单极性荷电通常用于具有较低粒度分辨率的仪器,或者所测量的粒度范围受限以至于多个电荷停留不明显。

A.3概述了荷电调节器。

6.2.3 DEMC

DEMC是DMAS的核心组件，基本操作原理是通过垂直于层流鞘气流的颗粒迁移来区分电迁移率，迁移由外部电力和层流中颗粒的反作用阻力决定。DEMC可以设计成多种结构。DEMC的分类特性由其传递函数描述，无论DEMC的仪器结构如何，传递函数都由临界迁移率决定，该临界迁移率取决于仪器结构、流速和电极电势。DEMC传递函数的详细信息见5.4。对于同轴圆柱DEMC而言，临界迁移率与传递函数的详细信息见附录E。通常通过改变电压来测量粒度分布。对于瞬态测量，已成功设计在固定电压下运行的具有多个颗粒检测器的DMAS。

6.2.4 气溶胶颗粒检测器

DEMC的气溶胶出口连接已标定的颗粒检测器，该仪器应能够在整个待测量粒度范围内以已知效率检测出离开DEMC的颗粒。粒度范围的下限限制了可以使用的气溶胶颗粒检测器。通常，使用连续流凝结颗粒计数器凝结颗粒计数器（CPC）或气溶胶静电计。

在CPC中，气溶胶颗粒暴露于可凝结的过饱和蒸气中，颗粒上的蒸气凝结使它们成为可以通过光学手段计数的液滴。

气溶胶静电计通常设计为法拉第杯气溶胶静电计（FCAE），气溶胶颗粒沉积在法拉第杯内的过滤器上，沉积颗粒上的电荷可以通过静电计放大器测量为电流。

这两种最常见的气溶胶颗粒检测器在附录B中进一步讨论。

6.2.5 系统控制器、数据采集和分析

具有数据采集和数据反演功能的系统控制器必须涵盖多个任务。在测量之前，自动测量系统的系统控制应设置所有操作参数，并在无法正确设置参数时提示操作员。在测量过程中，控制系统应获取并监控所有关键参数（如流量），若任何参数超出预设偏差，则向操作员发出警告。同时，控制系统必须通过可变的高压电源设置电极电压，并从气溶胶颗粒检测器读取颗粒数数据。在测量期间或之后，都会进行数据反演，并显示、存储、导出测量的粒度分布等。控制系统还应该创建事件日志以记录测量过程中的异常情况。

7 测量程序

7.1 仪器的设置和准备

7.1.1 概述

仪器参数的正确设置对于获得准确的粒度分布至关重要。DEMC仪器的配置和操作方式有很多种，可参考生产厂家仪器手册了解详细信息。本节仅解决所有类型的DEMC系统的共性问题。

7.1.2 气溶胶预处理：使待测气溶胶适应 DMAS 要求

7.1.2.1 颗粒浓度

进入DMAS的气溶胶中的颗粒浓度不应超过系统运行阈值，否则需要稀释以降低颗粒浓度。有关气溶胶稀释的说明见ISO 27891:2015的附录F。

7.1.2.2 温度和压力

进入DMAS的气溶胶的温度和压力应在系统的工作范围内，否则须调节温度和压力以适应设备。如果可能，温度和压力的调节对颗粒性能应无影响或尽量小。

7.1.2.3 湿度

DMAS需要在非冷凝条件下才能正常运行，如果系统内存在凝结风险，则需要对DMAS进行干燥。

对于大气采样，湿度有可能会影响获得粒度分布的准确性，在进行测量时应予以考虑。吸湿性颗粒（如硫酸盐颗粒）的粒度会随空气湿度发生变化，其他类型颗粒（如元素碳）受湿度影响不明显。由于湿度会随时间变化，因此气溶胶样品的粒度分布也会随时间变化。如果采样时间较长，则单次测量中气溶胶粒度分布可能会发生变化，可以使用干燥膜或扩散干燥器预干燥进入的气溶胶，也可使用干燥的稀释空气来避免这种情况。其他湿度控制设备可以允许在恒定的相对湿度下进行测量。总之，湿度对大气气溶胶测量的影响以及干燥器对颗粒损失的影响需重点考虑。

雾化后的颗粒应彻底干燥，以获得准确的粒度分布。可以使用相对湿度低于30%的稀释空气或干燥器来干燥气溶胶，若气溶胶浓度很高且耐受稀释，则最好使用稀释空气，否则应选用干燥膜或扩散干燥器。

7.1.3 气溶胶预处理：大颗粒分离

如5.3和附录D所述，使用DMAS测量粒度分布需进行数据反演。为求解反演方程，需知道允许进入DEMC颗粒的最大粒度，以防止较大的多电荷颗粒进入DEMC。带多电荷的大颗粒可能与较小的单电荷颗粒具有相同的电迁移率，通过去除较大颗粒，可更准确地确定真实粒度分布。

取样气流中应安装已知切割粒度的预分离器，以满足需要。常用的预分离器是气溶胶切割器或旋风分离器。切割粒度应选择为：

- a) 预分离器不会从所需的测量粒度范围内去除颗粒；
- b) 切割粒度在数据反演的粒度范围内。

注：气溶胶切割器主要用于采样流量小于1.5 L/min，旋风分离器适用于采样流量为1 L/min及以上。在运行过程中，一些颗粒会沉积在预分离器中。因此，必要时需要对预分离器进行定期检查和清洁。

7.1.4 电荷调节

进入DEMC之前，应采用确定且可重复的方式对所有气溶胶样品进行中和或单极性荷电。有关荷电调节器的概述和更多详细信息，请参考附录A。

确保荷电调节器的正常性能非常重要，尤其是在测量高颗粒浓度时，如果荷电调节器工作不正常，则会使粒度分布产生误差，从而导致错误的结果。

7.1.5 DEMC：气流

就DEMC的精度、分辨率和可重复性而言，流量控制系统是重要的组件。颗粒粒度和浓度测量均依赖于已知的精确流量。鞘气流流量与气溶胶流量之比，随所使用的DEMC类型而变化。较高的鞘气流/气溶胶流量比，将导致较窄的传递函数，并具有较好的粒度分布精度。较高的鞘气流流速，还可降低DEMC内的扩散宽度。低的鞘气流/气溶胶流量比，有利于增加气溶胶浓度，适用于较低浓度的气溶胶。

每个DEMC都有两股进入设备的气流（样品流和鞘气流）和两股离开设备的气流（特定迁移率的气溶胶流和过剩气流）。应控制四个气流中的三个以稳定运行，且鞘气流应无颗粒。为了避免干扰被测气溶胶，建议控制的三股气流是鞘气流、再循环的过剩气流和特定迁移率的气溶胶流。流量测量的绝对精度至关重要，因为样品流速通常由流出流速和流入鞘气流流速之间的差值决定。

因为进出口气流耦合紧密，因此任何一股气流的上下游扰动均可导致其他气流流动变化。为将此类干扰的敏感性降至最低，应精心设计流动网络。在测量过程中，应确定体积流量并保持恒定。应定期确保系统无泄漏。

通过在闭环中净化和再循环过剩气流作为鞘气流，可简化和稳定流量控制系统。该再循环不仅保证了鞘气流等于过剩气流，而且减轻了鞘气流和过剩气流流量测量的精度限制。因为在稳态操作中，若再

循环系统中没有泄漏，且循环的无颗粒气流与进入DEMC的气溶胶流的温度相同，则进入的气溶胶流量恰好等于流出的特定迁移率的气溶胶流量。当对气溶胶进行入口加压测量（超压采样模式）时，可能需采用计量排放的方式来平衡流量。

7.1.6 DEMC：电压

多数DMAS系统使用可变直流高压电源控制DEMC电极间的电势差，DEMC上的电压波动将极大地影响粒度分布的测量结果。

对于低迁移率的大颗粒，所需的电压可高达10 kV或20 kV。必须限制最大电压，以防止仪器内产生电弧。电弧会产生伪影颗粒，并可能损坏仪器内的裸露表面。供电电压的稳定性会影响DEMC的分辨率和可重复性。出于安全原因，当可变、正或负电压电源连接到内部电极时，DEMC的外表面通常需要接地。

7.1.7 DEMC：温度和压力

由于温度和压力的波动就会对数据反演产生不利影响，因此，在测量过程中，应监控DEMC内部的温度和压力。

7.1.8 颗粒检测：CPC

通常，CPC在宽粒度范围内具有100%的有效计数效率。随着接近检测下限区间，计数效率快速降低到零。如果差分迁移率分析系统的测量范围扩展到CPC测量效率递减区间内，则须进行相应的修正。CPC必须在特定的颗粒浓度范围内运行，如果颗粒浓度高于特定浓度上限，则会出现明显的颗粒重合，导致测量结果错误。

7.1.9 颗粒检测：FCAE

如果使用FCAE作为颗粒检测器，则离开DEMC的颗粒浓度的响应电流应远高于静电计噪声水平。当前，气溶胶静电计可测量低至约1 fA（或每秒约6250个单电荷颗粒）的电流。

7.1.10 数据采集

大多数商用仪器都有数据采集软件。重要的是要确保软件在测量过程中收集所有必要的信息。这将包括颗粒计数或静电计的电流、DEMC电压、所有必需的流速、温度、压力等。某些软件包比其他软件包具有更多选项。有关设置数据采集系统的详细信息，请见仪器生产厂家手册。

7.2 测量前检查

7.2.1 概述

为了确保整个系统正常运行，可以进行一些有助于排除仪器故障的测试。

7.2.2 DMAS 总体检查

将经HEPA过滤器净化后的清洁空气通入DMAS，并进行粒度分布测量。此时，应没有或极少颗粒被检测到。随后，取下过滤器，使DMAS暴露于正常的未过滤空气中，再进行另一次粒度分布测量。对比两次测量结果，在后者结果中应观察到明显多的颗粒。

7.2.3 数据采集检查

检查数据采集系统已连接并正常运行，确保电压、颗粒数、流速和其他必要参数均已被记录。

7.3 测量

设置并检查完仪器后，即可开始测量。测量参数的设定，取决于所使用的DMAS系统类型和待测气溶胶类型。在所有情况下，都应测量给定电压下离开DEMC的全部颗粒的数量浓度，以确定粒度分布。由于多电荷的存在，可导致粒度不同的颗粒具有相同的电迁移率。重复测量不同电压下颗粒浓度与电迁移率的关联曲线，这是确定粒度分布的基础。

DMAS有多种运行方式，操作人员可根据测量需求、所用设备和仪器生产厂家的建议来决定最佳方法。测量的注意事项：

- a) 步进式 DMAS 系统需要在两次浓度测量之间改变电压。对于步进系统，重要的是单次测量时要为颗粒检测器留出足够的时间以达到稳态浓度，可通过基于工作流速和管长所确定的从 DEMC 入口到颗粒检测器的气溶胶传播时间来估算每步所需时间。要确定这个时间，可通过在每个电压下手动扫描和手动调整得到，但通常需要很长的时间，而某些商业软件包能够运用专有算法来缩短两次电压步进之间所需时间。
- b) 扫描式 DMAS 系统在颗粒浓度连续测量期间通常以指数型斜坡平稳地改变电压。从低电压到高电压的扫描称为“上扫描”，反之称为“下扫描”。与步进式系统相比，扫描式系统的时间常数和扫描方向会引起传递函数的位移和变形（Collins 等，2004^[12]）。时间常数包括颗粒在 DEMC 中的停留时间、在 DEMC 和颗粒检测器之间的管道中的停留时间、颗粒检测器的响应时间，以及电压指数型斜坡的时间常数。
- c) 了解信号源的稳定性很重要。粒度分布和/或颗粒浓度的快速变化会影响粒度分布的测量，可通过重复粒度分布测量并更改测量程序（如电压步数、扫描时间）来确定颗粒源的临界条件。测量期间所需的定期测试和校准，在本文件第8部分中进行了规定。

7.4 维护

DEMC的维护计划在很大程度上取决于应用环境，包括气溶胶类型和气溶胶浓度。维护间隔取决于气溶胶浓度和使用频率。DEMC的以下部分应定期清洁：

- 预分离器：**如撞击器或旋风分离器。与采样气溶胶接触的预分离器表面应使用压缩空气或超声波清洗，预分离器表面收集的颗粒应清除，冲击板应涂上一层薄薄的真空油脂。除非经验证明可以容许更长的采样时间，否则应每六个小时维护一次。
- 荷电调节器：**应检查荷电调节器以确保 DEMC 按预期运行，如放射性电荷调节器的辐射源未超过其使用寿命。清洁电荷调节器可能很危险，只能由经过培训的专业人员进行，不建议终端用户对放射源进行清洁或修理。使用这些设备时，还应遵从当地的辐射防护法律、法规和准则等（请参阅 A.2.2.5）。
- 电极：**连续采样几个月后，应清洁 DEMC 电极。使用非常柔软的纸巾清洁所有电极表面。电极上的颗粒虽然不会影响分级效率，但是颗粒层可能会引起流动扰动并使电场扭曲。清洁后，应目视检查 DEMC 电极的表面是否有损坏。即使细小的刮痕也可能导致流动干扰或改变电场，从而引起湍流并导致 DEMC 的传递函数不准确。
- 其他内部组件：**在操作过程中，许多组件都与固体或液体沉积颗粒有接触，这些组件均应定期清洁。污垢过多可能会改变预处理器的结构形状和切割粒度，也可能会降低颗粒荷电调节器的效率，还可能使 DEMC 中的电场和/或层流变形，并可能影响颗粒检测器的精度。
- 鞘气流/过剩空气过滤器：**进入 DEMC 的大多数气溶胶颗粒不会被分级，而会随着过剩气流排出并沉积在清洁空气过滤器上。必要时应更换过滤器，以免在鞘气流中产生大的压降，这通常是由于过剩气流的再循环而造成的。

8 定期测试和校准

8.1 概述

遵循以下8.2至8.8的流程，能保障DMAS粒度与浓度测量误差在可控范围内。该流程只能由专业人员操作，并应包含表4中的所有项目，其中的测试和校准程序也可参考Wiedensohler (2018) [75]。

表4 DMAS 灵敏部件的组成表

	荷电调节器	DEMC	气溶胶颗粒检测器	控制系统	整个DMAS
零点测试 (8.2)			×		×
流量计校准 (8.3)		×	×	×	×
电压校准 (8.4)		×		×	
颗粒荷电调节器测试 (8.5)	×			×	×
粒度测量校准 (8.6)				×	×
粒度精度测试 (8.7)				×	×
数量浓度校准 (8.8)			×	×	×
注：预处理器未在此表中列出，因为它仅需要进行7.4中的维护，并且不需要定期测试和校准。					

8.2 零点测试

8.2.1 概述

流量检查完毕后，可采用三项零点测试以检验无气密性问题，确保仪器正常工作。CPC应该被用作零点测试的颗粒检测器。如果这三个测试之一失败，则可能需要对组件进行额外的泄漏测试，并最终进行维修以修复DMAS中的泄漏。

8.2.2 颗粒检测器零点测试

先断开颗粒检测器与DEMC的连接，然后将采样管置于办公室或实验室的非洁净空气中，再开启仪器，使气流以恰当的流速进入颗粒检测器。颗粒检测器应当可以对高浓度颗粒计数，因为在对室内空气进行采样时，可能会达到探测上限。最后，在采样口放置一个高效微粒空气过滤器（HEPA），以确保检测器信号低至与待测浓度相比可忽略不计的强度。

8.2.3 带有入气口过滤器的整体 DMAS 零点测试

将颗粒检测器与DMAS其他部件重新连接，然后通入经HEPA过滤器（过滤效率不小于99.99%）净化后的清洁空气到DMAS，再进行颗粒数量粒度分布测量。此时，应没有或极少颗粒被检测到。如果颗粒检测器检测到颗粒，则说明DMAS部件或接气管存在泄漏。

8.2.4 在 DEMC 电压设置为 0 V 的情况下进行整体 DMAS 零点测试

先确保DEMC的气溶胶进气管与正常室内非清洁空气连通，然后在DEMC和颗粒检测器内设置合适的鞘气流和气溶胶流速，再将施加在DEMC上的电压设置为0 V，此时颗粒检测器应无颗粒计数读数。如果颗粒检测器检测到颗粒，则：

- 鞘气流/气溶胶比可能太低，颗粒扩散到 DEMC 的气溶胶出口，这可以通过降低气溶胶流速或增加鞘气流流量来修正。
- DEMC 内的流速太高形成湍流，这可以通过降低流速以恢复层流。

8.3 流量测试

用于指示鞘气流、过剩气流、进入气溶胶和特定迁移率的气溶胶流体积流量的流量计，应采用可追溯至国际公认标准的流量计进行校准。体积流量主导DEMC传递函数，如果使用质量流量计来测量或控制流量，就需要将质量流量转换为体积流量。8.6.5.1中介绍的校准流程用于检查符合要求的鞘气流，参见Wiedensohler等（2018）^[75]。

注：当过剩气流循环用于鞘气流时，如果循环回路中的空气泄漏被验证为可忽略不计，则可以假设泄漏气体和进气样品气溶胶流量相等。在这种情况下，流量计只需针对鞘气流和样品气溶胶进行校准。

8.4 电压校准

用于DEMC的电压，应采用可追溯至国际公认标准的电压表进行校准。

8.5 颗粒荷电调节器测试

颗粒荷电调节器中离子源（如放射性物质）的老化，可能会改变颗粒的电荷分布。如果对整个DMAS的校准测试失败（参见8.6、8.7和8.8），则荷电调节器可能是原因之一。颗粒荷电调节器本身的测试应利用数量粒度分布和数量浓度进行，这类似于用颗粒荷电调节器的DMAS所测量的浓度。此类测试需要大量的实验室设备，例如复杂的测试气溶胶发生器和串联DEMC，以及取决于颗粒荷电调节器类型的测试协议，但这些不是本文件的主题。

至少应通过对设备进行外观检查并定期检查颗粒荷电调节器的完整性，如果适用，还应通过设备用户手册中所述的测试进行检查。

8.6 粒度测量校准

8.6.1 概述

本节包括两种用于DMAS粒度测量校准的方法。第一个方法描述了标准操作模式（即所谓的动态扫描模式）的粒度测量校准，第二个是在静态步进模式下进行校准，两种方法均使用8.6.3中描述的粒度标准。

8.6.2 校准目的

在8.2至8.5中所述的测试和校准程序，对于检查DMAS单个部件的符合性和完整性是必要的。然而，它们不足以验证整个DMAS系统的粒度测量精度。因此，在8.6.4中介绍了标准DMAS粒度测量校准方法，即动态粒度校准程序，它包括生产厂家提供的数据反演和校正算法。通过执行该程序，可以测试仪器的精确度并计算得到动态粒度校准误差。因此，它相对容易执行并且适合作为典型用户的测试方法。

采用将DMAS静态设置在某个（多个）固定电压并相应地固定颗粒大小时，也可用于粒度校准。例如，ISO 27891中对CPC的颗粒数量浓度进行校准就采用这种方法。在这里，DMAS的静态尺寸误差对不确定度有相当大的影响。静态尺寸校准程序详见8.6.5。

8.6.3 粒度标准

只能使用有优质证书对粒度认证过的标准物质，如由ISO 17034认可的实验室出具的证书或等效标准证书。标准颗粒应该是单分散的，并且应该具有认证的粒度 d_c ，相对标准不确定度 $u_{r,cent}$ 应该不大于5%。使用认证粒度的标准单分散颗粒进行DMAS校准需要注意以下几个方面：

- 将这些颗粒分散在空气中的方法；
- 必须分散的颗粒分散体系在液体中浓度，该浓度应足够低，以大体上避免除单线态颗粒以外的气溶胶颗粒；
- 在雾化颗粒之前，应从液体中除去除认证颗粒外的所有非挥发性溶解物质，如除去表面活性剂和溶解性离子（物质）等。

用于校准的气溶胶粒度分布的变异系数应尽可能等于或小于20%。

8.6.4 动态 DMAS 粒度校准程序

8.6.4.1 流程

在此过程中，DMAS的工作电压是连续扫描的，该程序包括生产厂家提供的数据反演和校正算法，并使用具有认证粒度 d_c 的气溶胶测试颗粒，该过程包含以下步骤。

注：如果仪器工作正常，则即使数据处理是多粒度分布的气溶胶，通过本节中的程序测得的单分散气溶胶的中值直径也将是准确的^[56]。

a) 气溶胶产生

雾化认证粒度为 d_c 的颗粒。

b) 检查或确定正确的延迟时间

延迟时间 t_d 是颗粒离开 q_3 的DEMC分级区到被颗粒检测器检测到所经过的时间。错误的延迟时间会导致尺寸轴上的测量尺寸分布发生偏移。因此，正确的延迟时间对于此处所述的校准过程至关重要。有两种检查方法和调整（如果需要）延迟时间：（1）首先将被测DMAS的DEMC电压从所需电压范围的由低到高扫描，再从高到低反向扫描重复测量，然后调整DMAS的延迟时间，以使两次测量的数量均值直径 d_c 相差不超过2%。电压扫描速率越低（如每次测量时间为120 s），该方法越有效。（2）如果DMAS允许以高扫描速率进行电压扫描，请以低扫描速率进行首次粒度分布测量（如测量时间为120 s），再以较高的扫描速率（如测量时间为15 s）重复测量，然后调整DMAS的延迟时间，以使两次测量的数量均值直径 d_c 相差不超过2%。高、低扫描速率之间的差异越大（但不超过DMAS生产厂家给出的扫描速率限制），此方法越有效。

如果在数量粒度分布数据中代表 d_c 的峰宽仅是一个粒度通道，则该通道的几何（也称为对数）中点直径应用作数量中值直径。如果峰宽超出一个以上的粒度通道，就需要使用生产厂家提供的软件或统计工具，通过将粒度分布数据中 d_c 附近的峰进行拟合（以 $dN/d\log d$ 与 d 的关系表示）得到对数正态分布函数，确定数量中值直径。该对数正态拟合得到的中值直径即表示测得的 d_c 。

注：可以使用其他统计数粒度分布值（例如几何平均直径或众数直径）代替数中值直径。

c) 粒度分布测量

用被测 DMAS 测量待测气溶胶颗粒的数粒度分布，并确定代表 d_c 的数中值直径。

d) 确定算术平均直径 \bar{d}

重复步骤c) n 次，并计算 n 个中值直径的算术平均值 \bar{d} 。

e) 计算相对误差

使用公式（8）计算相对误差 ϵ ：

$$\epsilon(d_c) = \frac{|\bar{d} - d_c|}{d_c} \cdot 100 \quad (8)$$

8.6.4.2 动态 DMAS 粒度校准报告

报告中应包括以下信息：

- 校准日期；
- 认证粒度 d_c 和标准相对不确定度 $u_{r,cent}(d_c)$ ，以及（如果适用）相应的电迁移率 Z_c ；
- DMAS 类型和设置，例如流量、电压范围、电压扫描速率等；
- 测试过程中 DEMC 中的压力和温度；
- 平均直径 \bar{d} 或平均电迁移率 Z 的平均值；
- d_i ($i = 1 \sim n$) 的标准偏差；

g) 相对误差 ε 和重复次数 n 。

对于使用的每种认证粒度标准，均应提供有关b)至g)的信息。 ε 的公差值应根据使用DMAS的测量目的或要求，特定DMAS的粒度筛分能力以及测试中使用的标准颗粒的粒度不确定度来规定。附录F中给出了用于报告校准结果的建议证书模板。

8.6.5 静态 DMAS 粒度校准程序

8.6.5.1 程序

该校准程序要求在测量时逐步改变DEMC电压，且只需要考虑DMAS静态运行中出现的误差。

假定已按照8.4和8.5中所述校准流量和电压，该校准揭示了由于DEMC粒度误差或流速的残余误差（或两者）引起的偏差。这些误差可通过在计算电迁移率的公式中增加适当的校正系数加以校正，如在涉及圆柱DEMC的情况下，可用公式（9）计算，见附录E中公式（E.2）和（E.8）。

$$Z = \zeta \cdot \frac{(2q_1 + q_2 - q_3) \cdot \ln(r_2/r_1)}{4\pi L} \quad (9)$$

其中，校正系数用 ζ 表示。

在此处所述的校准方法中，可通过DMAS测量粒度经认证的标准颗粒来确定校正系数，以使所测得的电迁移率与公式（9）计算的电迁移率相一致。

校准结果的不确定度应按照以下步骤计算并报告。此计算方法符合ISO/IEC指南98-3中给出的准则，该程序包括以下步骤：

- 选择具有认证粒度 d_c 的标准颗粒；
- 在 DMAS 与周围环境达到热平衡之后，记录 DEMC 中的温度和压力；
- 雾化标准溶液中的颗粒；
- 在逐步改变电压 U 的同时，获得颗粒数量浓度 N 的谱图；
- 按照 8.6.5.2 中的步骤，从步骤 d) 中获得的 U - N 谱图计算出数字加权平均电迁移率 \bar{Z} ；
- 重复步骤 d) 和 e) n 次，以获得平均电迁移率 \bar{Z} ；
- 通过公式（1）至（4）计算与认证粒度 d_c 的标准颗粒相对应的电迁移率 Z_c ，使用步骤 b) 中获得的压力和温度，计算滑移修正系数、粘度和平均自由程；
- 计算校正系数 ζ 为：

$$\zeta = \frac{Z_c}{\bar{Z}} \quad (10)$$

注：如果颗粒误差来源的假设是正确的，则 ζ 值与粒度无关，所以无需确定多个粒度颗粒的 ζ 值。

8.6.5.2 数加权平均电迁移率的计算

根据Knutson和Whitby（1975）的工作^[36]，可以由 U - N 图谱计算出数加权平均电迁移率，公式为：

$$\bar{Z} = \frac{I_1^*}{N_{in} q_2 \left(\frac{2\pi L}{q_4 \ln(r_2/r_1)} \right)} \quad (11)$$

在5.1和附录E中，定义了变量 q_2 ， q_4 ， L ， r_1 和 r_2 ，并可以使用下列公式计算这些变量，这些公式用 k 个电压区间的总和（非均匀网格的梯形法则）代替积分：

$$I_1^* = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \left(\frac{N(U_{i+1})}{U_{i+1}^2} + \frac{N(U_i)}{U_i^2} \right) (U_{i+1} - U_i) \quad (12)$$

$$N_{in} = \frac{I_0^*}{q_2 I_0} \tag{13}$$

$$I_0^* = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \left(\frac{N(U_{i+1})}{U_{i+1}} + \frac{N(U_i)}{U_i} \right) (U_{i+1} - U_i) \tag{14}$$

$$I_0 = [1 - q_2'] \ln(1 - q_2') - (1 + q_3' - q_2') \ln(1 + q_3' - q_2') + (1 + q_3') \ln(1 + q_3')] / q_2'$$

$$I_1 = \frac{1}{q_2'} \ln \frac{1+q_3'-q_2'}{(1+q_3')(1-q_2')}$$

$$q_2' = q_2 / q_4$$

$$q_3' = q_3 / q_4$$

(q_1, q_2, q_3, q_4 的定义在5.1中给出。)

8.6.5.3 校准结果的不确定度

具有认证粒度 d_c 标准颗粒的校准结果的标准不确定度 $u_c(d_c)$ ，可通过以下两个不确定度来评估：

- a) 认证粒度的标准不确定度 $u_{cert}(d_c)$ ；
- b) 由于在确定校正系数 ζ 的重复测量中出现的随机离散度而导致的不确定度。

在本文件中，未明确计算与校正系数 $u(\zeta)$ 相关的不确定度。尽管不确定度的更直接表达是在迁移率域中定义的 ζ 值，然而，校准结果的不确定度用颗粒粒度而非电迁移率表达。综合不确定度 $u(\zeta)$ 受测得的 Z 的实验标准偏差（如下所述）和与认证标准颗粒的计算电迁移率 Z_c 相关的不确定度的影响。

基于Mulholland等人的论点，用颗粒粒度表示的不确定度具有以下优势：在综合不确定度的计算中，可以忽略在颗粒粒度和迁移率之间转换时出现的不确定度^[42]。此外，如果不确定度以粒度表示，则对于典型用户而言，它更易于解释。

认证球体在该粒度下的不确定度被认为是后者不确定度的重要组成部分。由于认证球体粒度的不确定度常被认为是直接导致了粒度校准不确定度，因此，在本文件中，可以用认证球体粒度的不确定度来表示与 Z_c 相关的不确定度。

决定 ζ 的随机离散度可用实验标准偏差 Z 表示：

$$s(Z) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (Z_k - \bar{Z})^2}{n - 1}} \tag{14}$$

将实验标准偏差电迁移率表达式 $s(Z)$ 转换为粒度表达式 $s(d_Z)$ ，如：

$$s(d_Z) = s(Z) \cdot \left| \frac{dZ}{dZ} \right|_{d=d_Z} \tag{15}$$

$$\begin{aligned} \text{当: } \left. \frac{dZ}{dZ} \right|_{d=d_c} &= \left(\left. \frac{dZ}{dZ} \right|_{d=d_c} \right)^{-1} = \left(-\frac{Z}{S_C(d_Z) \cdot d_Z} \{2S_C(d_Z) - 1 + BC \exp[-C/Kn(d_Z)]\} \right)^{-1} \\ &\equiv \left(-\frac{Z}{S_C(d_c) \cdot d_c} \{2S_C(d_c) - 1 + BC \exp[-C/Kn(d_c)]\} \right)^{-1} \end{aligned}$$

(有关 S_C, B, C 和 Kn 的信息，请参阅5.2。)

假设上述计算中的 $d_z \cong d_c$ ，则可省略由 Z 得到 d_z 的计算。使用实验标准偏差 $s(d_z)$ 计算的综合标准不确定度 $u_c(d_c)$ 表示为：

$$u_c(d_c)^2 = u_{\text{cert}}(d_c)^2 + \frac{s(d_z)^2}{n} \quad (16)$$

8.6.5.4 静态 DMAS 颗粒粒度校准报告

报告应包括以下信息：

- a) 校准日期；
- b) 认证粒度 d_c 及其标准不确定度 $u_{\text{cert}}(d_c)$ ，以及相应的电迁移率 Z_c （如适用）；
- c) DMAS 的型号和参数设置，如流速、电压范围、电压扫描速率等；
- d) 测试的 DEMC 压力和温度；
- e) 校正系数 ζ ；
- f) 组合标准不确定度 $u_c(d_c)$ 。

注：报告中无需包含任何涉及 $u(\zeta)$ 的额外内容。

附录F中给出了用于报告校准结果的建议证书模板。

8.6.5.5 校准数据的使用

使用粒度校准数据主要有四个情况：

- a) 如果校准数据误差较小或精密度要求不高时，则可使用校准数据来估算与粒度谱图的粒度值相关的不确定度，该不确定度将是校正系数 ζ 和综合标准不确定度 $u_c(d_c)$ 的组合。
- b) 校正系数 ζ 可用于调节仪器的鞘气流，不确定度将通过综合标准不确定度 $u_c(d_c)$ 进行估算。
- c) 校正系数 ζ 可用于调节粒度谱图计算时使用的电迁移率，不确定度将通过综合标准不确定度 $u_c(d_c)$ 进行估算。
- d) 校正系数 ζ 可用于调节 DEMC 电压，以获得用于粒度谱图计算时使用的电迁移率，不确定度将通过综合标准不确定度 $u_c(d_c)$ 进行估算。

8.7 粒度精度测定

流场和/或电场的任何扰动或不均匀性都会使传递函数发生失真和变宽。

当DMAS使用附录D.1中描述的近似方法测量单分散或准单分散颗粒的粒度分布时，获得的分布比实际的更宽，这可以用来提取有关传递函数宽度即精度的信息。

应将认证颗粒（测量粒度 d ）粒度分布的测量相对标准偏差 σ_d 与标准颗粒（认证粒度 d_c ）的实际相对标准偏差 σ_c 进行对比，该比较应考虑传递函数定义的理论精度（见5.4）。设 $\Delta Z/Z^*$ 表示传递函数的相对宽度或DEMC的反演精度。例如，当DEMC在鞘气流和过剩气流流量相等的情况下运行时，则传递函数为三角形，公式（17）应满足规定的公差：

$$\frac{\sigma_d}{d} \approx \sqrt{\left(\frac{\sigma_c}{d_c}\right)^2 + \left(\frac{\kappa \cdot \Delta Z}{2\sqrt{6} \cdot Z^*}\right)^2} \dots\dots\dots (17)$$

式中：
$$\kappa = -\frac{Z}{d} \cdot \frac{d(d)}{dZ} = \frac{S_c}{2S_c - 1 + EC \exp[-C/K\kappa(d)]} \dots\dots\dots (18)$$

其中， S_c 、 B 、 C 和 Kn 的定义见5.2。注意，仅在颗粒因布朗运动引起的传递函数变宽可被忽略时，该公式才有效。

8.8 数量浓度校准

附录B中给出了用于颗粒检测器测量数量浓度的校准技术。附录H中描述了DMAS测量整体数量浓度的测试方法。

9 在固定电压下使用 DEMC 生成选定粒度的颗粒

9.1 概述

设置为固定电压的DEMC可用于选择特定粒度的颗粒，例如根据ISO 27891校准凝结颗粒计数器（CPC）时。在这种情况下，对颗粒粒度进行准确定义（如使用DEMC时的电迁移直径）和评估由颗粒粒度带来的不确定度十分必要。例如，在校准低于CPC平坦区粒度的CPC时，需要有准确的粒度数据，以便在各个CPC校准结果之间进行有效比较。

有几种方法可用于确定粒度，包括电子显微镜（用于确定认证球体的粒度）和可导致产生空气动力学直径的空气动力学方法（可用于任何形状的颗粒）。颗粒的粒度越小，由电子显微镜获得的粒度偏离值越大。

本文件认为，颗粒粒度的恰当度量应当用电迁移直径。为了产生特定迁移直径且具有窄粒度分布的颗粒，DEMC应根据8.6.5进行校准。该部分8.6.5描述了利用电子显微镜对80 nm及以上的球体进行粒度校准的程序。

参考文献[86]建议使用80 nm作为用于校准DEMC的校准球体的最小粒度，这是因为对于较小的颗粒，不同的粒度测量方法结果之间存在偏差，尤其是迁移率法与透射扫描电子显微镜法和原子力显微镜法相比时。使用较小的校准球体还有一个问题，就是液体在球表面残留形成的薄层，会使其粒度测试结果偏大。

可以使用5.2（外推法）中定义的颗粒电迁移率和粒度间的关系，或使用经过专业认证的电迁移直径球来选取粒度为80 nm以下的颗粒。8.6.5中的迁移率校正系数 ζ 可被用于计算颗粒的目标迁移率和目标粒度，该颗粒是指穿过设定直径 d_{DEMC} 或设定电压 U_{DEMC} 的DEMC的直径为 d^* 的颗粒。

$$Z^* = \zeta \cdot Z(U_{\text{DEMC}}) \quad (19)$$

$$d^* = d(Z^*, p=1) = \frac{d_{\text{DEMC}}(U_{\text{DEMC}})}{\zeta} \cdot \frac{S_c(d^*)}{S_c(d_{\text{DEMC}}(U_{\text{DEMC}}))} \quad (20)$$

由于 $S_c(d^*)$ 未知，因此需要迭代才能求解上述公式。

与该迁移直径相关的相对标准不确定度 $u(d^*)$ 是几个因素的综合：（1）具有与单电荷颗粒相同电迁移率的较大的多电荷颗粒的影响；（2）粒度校准的不确定度，见8.6；（3）鞘气流（闭环系统）或所有气流（开放系统）的变化会影响穿过DEMC颗粒的粒度。

外推法测量80 nm以下颗粒的影响因素有：（1）相对于在80 nm粒度校准时选择的电迁移率而言，在工作电压 U 下用于计算电迁移率的不确定度；（2）滑移修正系数的不确定度。

这些不确定度（参见表5）可以量化和组合。根据ISO/IEC指南98-3，在使用包含因子之前，要将各因素估算认为是标准偏差并进行组合。为简单起见，所有因素均视为独立的，标准偏差对结果的影响以百分比表示。

表5 DEMC 选定粒度的不确定度因素及其估算

不确定因素	符号	章节	估算值
多电荷颗粒	$u_r(\text{MC})$	9.2	忽略不计
用认证球体进行粒度校准	$u_r(d_c)$	9.3	根据8.6.5.3
鞘气流	$u_r(q)$	9.4	与流量控制相关的不确定度,取2% (见附录E)
滑移修正系数 (如适用)	$u_r(S_c)$	9.5	忽略不计
电压 (如适用)	$u_r(U)$	9.6	取0.5% (见附录E)

9.2 多电荷颗粒

当使用DEMC选择特定粒度的单分散颗粒时,应注意避免同时大量选择具有相同电迁移率的多电荷大颗粒。使用小颗粒确定CPC的小粒度切割检测效率尤其重要,因为CPC对大颗粒具有更高的检测效率。该问题通常可以采用以下方式避免:通过选用窄粒度分布的初始气溶胶源和从其粒度分布模式上方的粒度区域中选择颗粒,或使用第二个荷电调节器和DEMC与第一个串联。

如果对特定颗粒粒度分布中的多电荷颗粒所占比例有疑问,可以使用ISO 27891:2015附录D中给出的程序确定比例(该比例应小于10%),并忽略对粒度不确定度的影响。

9.3 使用认证球体进行粒度校准

固定电压下DEMC所选定颗粒粒度的不确定度,直接取决于使用粒度认证球体校准DEMC的不确定度。在8.6中,尤其是8.6.5.3中,描述了确定该不确定度的程序。此处应使用DEMC校准的不确定度,并以该校准粒度的百分比表示。

9.4 鞘气流

为简单起见,假定下述关系中的颗粒均为单电荷颗粒,并假设样品气溶胶流量与迁移率对应的气溶胶流量相等,正如鞘气流流量和过剩气流流量一样。

出于不确定度考虑,可以将目标粒度 d^* 与鞘气流 q_1 简化为反比关系:

$$d^* \sim 1/Z^* \sim 1/q_1 \quad (21)$$

因此,根据公式(1)和(E.8),相关的不确定度因素 $u_r(q)$ 与 $(\Delta q_1/q_1)$ 成正比,其中 Δq_1 是相对于设定鞘气流流量 q_1 的预期绝对偏差。本文件中,若 Δq_1 未知,可以使用性能良好的流量计重复测量 q_1 后,将其计算为平均值的标准误差。

除非在DEMC校准时以及在使用 q_1 产生特定粒度的颗粒时对 q_1 的值进行更准确的测量,否则根据附录E,应假定不确定度为2%。

注:在公式(21)中,若忽略从 d 到 Z 转换中的滑移修正系数 S_c ,将导致对实际不确定度的高估。

9.5 滑移修正系数 (如适用)

DEMC校准时,使用粒度为80 nm或更大的球体外推至较小粒度,其精度取决于滑移修正系数的准确性。但是,在本文件中,按照5.2的规定,滑移修正系数是按惯例定义的。因此,按惯例不存在与滑动修正系数应用相关联的不确定度。

9.6 电压 (如适用)

DEMC校准时,使用粒度为80 nm或更大的球体外推至较小粒度,其精度也取决于电压的精度。

出于不确定度考虑,假定目标颗粒粒度 d^* 与DEMC电压 $d^* \sim 1/z^* \sim U$ 成正比,因此相关的不确定度因素 $u_r(U)$ 也与 $(\Delta U/U)$ 成正比,其中 ΔU 是相对于设定电压 U 的预期绝对偏差。本文件中,若 ΔU 未知,可以使用性能良好的电压表重复测量 U 后,将其计算为平均值的标准误差。

若电压的不确定度相比于其它不确定度较小。根据附录E,可使用0.5%作为标准误差。

9.7 总不确定度的计算

所有不确定因素均对报告结果的贡献呈线性关系。本文件中,假定它们是独立的,因此总标准不确定度由以下公式给出:

$$u_r(d^*) = \sqrt{u_r^2(d_c) + u_r^2(q) + u_r^2(U)} \quad (22)$$

包含因子 k 应取2,因此扩展不确定度 U_r (以百分比表示)可由 $U_r = 2u_r(d^*)$ 得到。例如,当 $u_r(d_c)$ 为3%时,按公式(22),结合 $u_r(q) = 2\%$ 和 $u_r(U) = 0.5\%$,得出 $u_r(d^*) = 3.64\%$,然后得到 $U_r = 7.3\%$ 。

实际上,这将略大于用认证粒度球体对DEMC进行校准所获得的不确定度。

10 检测报告

结果常被用作更为广泛的实验系统的一部分进行报告。ISO 9276-1可能有助于确定如何展示粒度分布结果。

每个或每组DMAS实验记录应包括以下内容:

- a) 分析日期;
- b) 分析实验室的唯一标识;
- c) 操作员姓名;
- d) 样品的唯一标识;
- e) 所用仪器类型的标识,包括生产厂家、型号(如有)和序列号或其他唯一标识,以及荷电调节器的类型;
- f) 含有气溶胶颗粒的气体的采样流量;
- g) 鞘气流流速;
- h) 过剩气流流速;
- i) 特定电迁移率的气溶胶流速;
- j) 实验过程中 DEMC 内部的压力;
- k) 实验过程中 DEMC 内部的温度;
- l) 所采用的计算方法,包括所使用的公式(或对公式的引用);
- m) 实验过程中出现的意外事件。

附录 A (资料性) 荷电调节器和电荷分布

A.1 概述

DMAS中荷电调节器的作用是在DEMC中进行粒度分级之前，在气溶胶样品上建立与粒度相关的已知颗粒的稳定电荷分布。气溶胶上的电荷分布可以是双极的，也可以是单极的。

所有荷电调节器都可以作为电离源，因为它们在载气中产生一种或两种极性离子。这些离子与气溶胶相互作用，产生电荷分布。下段概述了经常用于电荷调节的电离源的特点。

由于荷电调节器用于在DMAS的样品气溶胶气流中实现稳态电荷分布，因此仪器生产厂家和用户应通过设计或测量来确保荷电调节器性能正常且不会产生伪影颗粒。

A.2 电离源

A.2.1 概述

有三种常见的用于电荷调节的电离源：放射性同位素、软X射线和电晕放电。其它不常见的电离源包括在表A.1中，但在此不做详细说明。

A.2.2 含有放射性同位素的放射源

放射性同位素荷电调节器一般包含一个密封的放射源，该装置作为一种双极扩散荷电调节器，它在载气中同时产生负离子和正离子。辐射作用在载气中产生像 N_2^+ 和 O_2^+ 等所谓的原生离子和自由电子，这些离子的寿命很短，部分离子附着在中性分子上，凝结成相对稳定的离子簇。扩散（布朗运动）导致这些离子与气溶胶颗粒发生碰撞，从而使得电荷转移到气溶胶颗粒上。在放射性荷电调节器中，所达到的 M_t 数值取决于同位素辐射的类型和能量、密封源的活性和几何形状、外壳的结构、通过气溶胶中和器的流速和载气种类等。

氪-85 (^{85}Kr)、镅-241 (^{241}Am)和钋-210 (^{210}Po)镍-63 (^{63}Ni)是最常用的放射性同位素，其特征将在以下小节中解释。

注：密封放射源根据ISO 2919进行分类，该标准提供了测试和分类系统，例如温度、压力、穿刺、冲击和振动的范围。

A.2.2.1 氪-85

氪-85是一种具有0.43% γ 辐射（即514 keV）的 β 放射源，半衰期为10.78年。大约10年后，应考虑更换氪-85放射源。最大 β 能量为687 keV。氪是一种惰性气体，这大大降低了放射源泄露或损坏时的健康风险。在几乎所有放射源中，氪-85气体都密封在一个小不锈钢管中，并置于较大直径的不锈钢或铝制外壳内。气溶胶沿轴向通过装有氪-85管的壳体，部分 β 射线被构成管子和外壳的钢或铝吸收，从而产生韧致辐射，这也有助于离子的产生。

A.2.2.2 镅-241

镅-241为一种 α 放射源（附带的 β 和 γ 辐射可忽略不计），半衰期为433年，通常是由金箔包裹的条状密封源，其 α 能量为5.5 MeV。

A.2.2.3 钋-210

钋-210是一种半衰期为138天的 α 放射源，由于其半衰期短，钋-210源应每年或更频繁地更换。钋-210通常为带保护壳的镀金条状源，其 α 能量在4 MeV到5.3 MeV之间。

A. 2. 2. 4 镍-63

镍-63是一种 β 放射源（100%），半衰期为100.1年，其 β 能量为67 keV，衰变产物是稳定的铜-63。例如：镍-63箔也可用作GC-MS的电离源，可在市场上直接采购到未密封和密封（非活性镀镍）的镍箔，其含量高达550 MBq。

A. 2. 2. 5 放射性同位素的许可和注意事项

放射性同位素的使用、运输和处置受政府监管。例如，基本的国际标准和指南是由国际原子能组织（IAEO）、国际辐射防护委员会（ICRP）、国际道路危险品运输联盟（ADR）等联合国相关委员会制定的。管辖放射源的许可、运输和处置法规因国家而异。在使用这些设备时，应遵守当地的辐射防护法律、法规和指南等，也应遵从生产厂家的说明。

A. 2. 3 软X射线源

软X射线源发射的X射线能量范围在10 keV以下，它是一种非常有效的电荷调节源，因为其能量远远高于所有分子的电离阈值，从而可以产生大量的活性离子。该装置作为双极扩散荷电调节器，与放射性同位素的源相当。不锈钢或铝制外壳从一个源头用X射线照射，气溶胶从入口流经壳体，流向出口。辐射窗（如铍）保护X射线源不受颗粒的影响，减弱辐射通量和辐射能量，并调整离子浓度，X射线阻挡剂可能会阻止X射线通过气溶胶端口排出。与放射性同位素源类似，软X射线荷电调节器中所达到的 $M\cdot t$ 数值取决于X射线能量和辐射通量、辐射场几何形状、流经壳体的气溶胶流速和浓度及载气的组成。放射性同位素源是连续发射射线的，而X射线源则是可以开启和关闭。

A. 2. 3. 1 软X射线源的许可和注意事项

软X射线源的使用可能受到国家和/或地方政府当局的管制。各国的规定可能有所不同，在使用这些设备时，应遵守当地的辐射防护法律、法规和指南等，也应遵从生产厂家的说明。

A. 2. 4 电晕放电

电晕放电可作为载气中正、负离子的来源，既可以使用一个直流高压的单电晕电极（用于一个极性的离子），也可以使用交流高压的单电晕电极（用于两个离子极性），或者可以使用两个单独的电晕电极（每个电极电离一种极性离子）。

如果气溶胶静电计被用作紧靠荷电调节器下游的颗粒检测器（没有DEMC），则可能需要一个离子阱作为附加元件，以消除电荷中和气溶胶中残留的自由离子；否则，气溶胶静电计会把这些自由离子误测为额外电流信号。

A. 3 电荷调节

A. 3. 1 概述

DEMC上游的荷电调节器的目的是为了从测得的电迁移率分布计算粒度分布，应在气溶胶颗粒上生成与粒度相关的已知颗粒的电荷分布，由电荷分布函数 $f_p(d)$ 描述。

在含有气溶胶和足够浓度的单极性离子或具有两种极性离子的气体介质中，颗粒上将形成电荷分布。由于主要的驱动力是离子的随机热扩散和离子与气溶胶之间的碰撞，因此双极或单极扩散荷电常用于这些类型的电荷调节。与其他方法相比，扩散荷电的主要优点是它只对气溶胶颗粒材料有微弱的依赖性（Davison和Gentry 1985）[77]。以下段落描述了双极和单极扩散荷电的特点。

要荷电的颗粒浓度应限制在这样的范围内，即离子附着在颗粒上造成的消耗不能显著降低颗粒上电荷。气溶胶荷电效率主要取决于所谓的 $N_1 \cdot t$ 数值，即正离子或负离子的浓度 N_1 乘以其停留时间 t ，即气溶胶颗粒与离子的相互作用时间。在荷电调节器内部，会形成空间离子浓度和流速曲线，因此，几何设计对荷电效率有很大影响。在一些荷电调节器的设计中，离子传输易受到交流或直流电场和护套气流的影响。表A.1概述了荷电调节器的情况。

表A.1 荷电调节器概述和部分参考文献。

类别	种类
双极荷电调节器	放射性荷电调节器（也可用于单极电荷调节） ^[50]
	软X射线荷电调节器 ^[80]
	双极电晕电离 ^[81, 82]
	表面放电微等离子体气溶胶荷电器（SMAC）（也可用于单极电荷调节） ^[83, 84]
单极荷电调节器	正单极电晕放电调节器
	负单极电晕放电调节器

A.3.2 双极荷电调节器

双极荷电调节剂（传统上也称为气溶胶中和器）可产生两种极性的离子（即正离子和负离子），它们在DMAS系统中最为常见。中性颗粒可以获得电荷，而高电荷颗粒可以通过捕获相反极性的离子进行自行放电。双极荷电调节器的不同之处在于离子的产生方式。

- 放射性双极扩散荷电调节器通过放射性同位素的 α 或 β 辐射在载气中产生离子。
- X射线双极扩散荷电调节器使用软X射线（ <10 keV）在载气中产生离子。

在上述荷电调节器类型中，离子直接在载气中产生，并通过布朗运动扩散到气溶胶上。

- 双极电晕电离器 BCI 使用两级直流电晕电离器（两极各有一级），电荷相反的离子在不同的部分产生，随后与气溶胶混合。在另一种变体中，双极性离子是通过交流电晕放电产生的。

A.3.3 单极荷电调节器

与扩散荷电相反，电晕荷电调节器应用电场荷电，由于其增加了气溶胶颗粒材料的依赖性，因此在这里不考虑测量目的。单极扩散荷电调节器通过电晕放电只产生一种极性的离子（即正离子或负离子）。电晕放电是由强烈的非均匀静电场产生的，如针与板或同心细线与管之间的静电场。电场和空间荷电效应将排斥与导线极性相反离子，从而产生带正电或负电的颗粒。

电晕放电荷电调节器有两种设计：（1）负电晕放电荷电调节器。放电电极保持在高负电位。自由电子从电极上被排斥，并可能附着在空气分子上形成负离子。臭氧是作为副产物产生的，这使得这种设计不利于气溶胶荷电。（2）正电晕放电荷电调节器。在正电晕放电荷电调节器中，放电电极（导线或尖端）保持在高正电位。在这种情况下，来自电晕放电的自由电子被吸引到电极上，不需要被吸收。大多数市售的荷电调节器都使用正离子，因为通过控制电晕电流可以使过程稳定，而且可以避免臭氧的排放。

在正电晕荷电调节器中，有间接电晕荷电调节器和湍流喷射荷电调节器。间接电晕荷电调节器将颗粒荷电区与电晕放电区进行屏蔽，以减少颗粒的损失。气溶胶气流中的接地电极可以作为多余离子的捕集器。湍流喷射荷电调节器将离子的产生与气溶胶荷电区完全分开。这使得荷电区没有电场，并将颗粒的损失降至最低。离子通过额外的气流被输送到气溶胶荷电区，从而稀释了出口处的气溶胶气流。

其他的荷电调节过程，如静电化、光电离、热电离发射、放射性颗粒的自荷电和团聚等，在这里不作考虑，因为它们的可控性和对测量装置中的电荷调节的可用性非常有限。然而，这些过程中的部分过程须作为干扰因素加以考虑。

上述的所有荷电调节器都有各自的颗粒浓度上限和与粒度有关的荷电效率。它们各自的电荷分布函数 $f_p(d)$ 取决于离子浓度、离子质量和离子迁移率以及气溶胶的停留时间和浓度，载气成分、纯度、湿度和温度等环境因素也会影响性能。荷电调节器生产厂家应提供各自的电荷分布功能，并说明在什么条件下设备的性能是可预测的，且不会产生伪影颗粒。

注：单极电荷调节受颗粒上的预电荷（ $a/k/a$ 主电荷）影响。一些单极荷电器通过两级设计将这种影响降到最低，其中第一级荷电调节器以相反的极性运行。

A. 4 双极稳态荷电的实现

A. 4. 1 概述

如果气溶胶颗粒在高浓度双极性离子的气体介质中相互作用的时间足够长，气溶胶上就会形成稳态的双极电荷分布。通过双极扩散荷电，小于30nm的颗粒最多获得一个电荷，这是应用于生产单分散纳米颗粒的主要要求。然而，单次荷电效率相当低。

A. 4. 2 颗粒的电荷分布函数

在双极性荷电的稳态条件下，电荷分布函数 $f_p(d)$ 可以表示为：

$$\text{当 } p \geq +1 \text{ 时, } f_p(d) = \frac{N_p}{N} = \frac{\prod_{j=+1}^p \left(\frac{\beta_{j-1}^+}{\beta_j^-} \right)}{\Sigma} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{当 } p \leq -1, f_p(d) = \frac{N_p}{N} = \frac{\prod_{j=-1}^p \left(\frac{\beta_{j+1}^-}{\beta_j^+} \right)}{\Sigma} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{当 } p=0 \text{ 时, } f_p(d) = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{\Sigma} \quad (\text{A.3})$$

公式中： $\Sigma = \sum_{p=+1}^{+\infty} \left\{ \prod_{j=+1}^p \left(\frac{\beta_{j-1}^+}{\beta_j^-} \right) \right\} + \sum_{p=-1}^{-\infty} \left\{ \prod_{j=-1}^p \left(\frac{\beta_{j+1}^-}{\beta_j^+} \right) \right\} + 1$ ； $f_p(d)$ 为与粒度 d

相关的电荷分布函数； N 是粒度为 d 的气溶胶颗粒的数量浓度； N_p 是粒度为 d 的带电颗粒的数量浓度； N_0 是粒度为 d 的不带电颗粒的数量浓度； β 是粒度为 d 的颗粒的离子-气溶胶附着系数； p 是颗粒的基本电荷数。

由以上公式（A.1）、（A.2）、（A.3）可知，若与带电颗粒迁移率 Z 相对应的离子-气溶胶附着系数（综合荷电常数） β 至 Z 已知，则可计算出电荷分布函数 $f_p(d)$ ，可用于公式（5）。

A. 4. 2. 1 离子-气溶胶附着系数——Fuchs 理论

在稳态荷电过程中，关于离子气溶胶附着系数 β 有一个众所周知的表达式，即所谓的Fuchs附着理论，可以表示为：

$$\beta_p^\pm = \frac{\pi \cdot c^\pm \cdot \alpha \cdot \delta^{\pm 2} \cdot \exp\left\{-\frac{\varphi(\delta^\pm)}{kT}\right\}}{1 + \exp\left\{-\frac{\varphi(\delta^\pm)}{kT}\right\} \frac{c^\pm \cdot \alpha \cdot \delta^{\pm 2}}{4D^\pm \cdot \alpha} \int_0^{\varphi/\delta^\pm} \exp\{\varphi(a/x)/kT\} dx} \dots\dots\dots (\text{A.4})$$

公式中： $x=a/r$;

$$\varphi(r) = \int_0^\infty \Theta(r) \cdot dr = \frac{p \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} - \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 1} \frac{e^2}{8\pi \cdot \epsilon_0} \frac{a^2}{r^2(r^2 - a^2)};$$

$$\delta^\pm = \frac{a^3}{\lambda^{\pm 2}} \left\{ \frac{1}{5} \left(1 + \frac{\lambda^\pm}{a} \right)^5 - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{\lambda^{\pm 2}}{a^2} \right) \left(1 + \frac{\lambda^\pm}{a} \right)^3 + \frac{2}{15} \left(1 + \frac{\lambda^\pm}{a} \right)^{5/2} \right\}; \quad \alpha = \left(\frac{a}{\delta^\pm} \right)^2;$$

($d=2a$)； r 为颗粒与离子间的距离； c^\pm 为正负小离子的热速度； α 为Fuchs的 α 参数，对应于颗粒半径与极限球半径之比的平方； δ^\pm 为Fuchs极限球半径，Fuchs极限球是划分颗粒附近的自由分子区和远离颗粒的连续介质区的假想球体； k 为玻尔兹曼常数； T 为绝对温度； D^\pm 为正负小离子的热扩散系数； ϵ_0 为介电常数； ϵ_1 为比介电常数； λ^\pm 为正负小离子的平均自由程。

若已知小离子的动力学参数 c^\pm 、 D^\pm 、 λ^\pm 和气溶胶颗粒直径 $d=2a$ ，便可计算出离子-气溶胶附着系数 β 。

注： α 的公式(A.4)只有在电荷为零($p=0$)时才有效。当颗粒带电($p \neq 0$)时， α 的公式变得相当复杂，见参考文献[19]。

A.4.2.2 离子参数

小离子的动力学参数 c^\pm 、 D^\pm 、 λ^\pm 可由气体动力学基本理论确定。扩散系数和迁移率之间的关系由Einstein (1905) [17]给出(A.5)，小离子的热速度由Kennard (1938) [32]导出(A.6)。

$$D^\pm = kTZ^\pm / e \dots\dots\dots (A.5)$$

$$c^\pm = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m^\pm}} \dots\dots\dots (A.6)$$

式中， Z^\pm 为小离子的电迁移率； m^\pm 为小离子的质量。

小离子平均自由程有几种近似的计算方法，其代表性示例包括：由Fuchs和Sutugin (1970) [21]描述的公式(A.7)；由Bricard (1965) [8]解释的公式(A.8)，为一阶Chapman-Enskog近似；以及由Pui (1976) [44]、Pui (1988) [45]和Hoppel (1986) [28]等解释的公式(A.9)。

$$\lambda^\pm = \frac{16\sqrt{2}}{3\pi} \cdot \frac{D^\pm}{c^\pm} \cdot \left(\frac{M}{M+m^\pm} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (A.7)$$

$$\lambda^\pm = \frac{32}{3\pi} \cdot \frac{D^\pm}{c^\pm} \cdot \left(\frac{M}{M+m^\pm} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (A.8)$$

$$\lambda^\pm = \frac{1}{1+\sigma} \cdot \frac{16\sqrt{2}}{3\pi} \cdot \frac{D^\pm}{c^\pm} \cdot \left(\frac{M}{M+m^\pm} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (A.9)$$

式中， M 为空气的平均分子质量； σ 为修正系数，取0.132。

若已知离子的 Z^\pm 和 m^\pm ，则可计算电荷分布函数 $f_p(d)$ 。表A.2列出了几种离子的特征值。

表 A.2 不同作者使用的离子特征值

离子迁移率		离子质量		作者及文献
$Z^+ (\times 10^{-4} m^2 V^{-1} s^{-1})$	$Z^- (\times 10^{-4} m^2 V^{-1} s^{-1})$	$m^+ (\text{amu})$	$m^- (\text{amu})$	
1.15	1.425	290	140	Reischl(1996)

1.40	1.90	109	50	Adachi (1985)
1.40	1.90	130	100	Adachi(1985)
1.15	1.39	140	101	Porstendörfer (1983)
1.20	1.35	150	90	Hoppel and Frick(1986)
1.15	1.39	140	101	Hussin (1983)
1.35	1.60	148	130	Wiedensohler(1986)
1.33	1.84	200	100	Hoppel and Frick(1990)
1.40	1.60	140	101	Wiedensohler and Fissan (1991)

A. 4. 2. 3 气溶胶颗粒双极性电荷分布的近似值

如上述各节所述，DMAS的专业用户应该能够计算电荷分布函数 $f_p(d)$ 。然而，这些计算方法又长又复杂。因此，在本小节中给出了可以在1nm到1000nm范围内使用的电荷分布函数 $f_p(d)$ 的经验表达式，该公式可以快速有效地计算出双极性电荷的分布函数。

载气成分、纯度、湿度和温度等因素可能会限制近似值的有效性。对于带有两个基本电荷的气溶胶颗粒，在电荷平衡状态下，电荷分布函数 $f_p(d)$ 可用由Fuchs模型导出的公式（A.10）中给出的近似值来表示。

$$\log[f_p(d)] = \sum_{i=0}^5 a_i(p) \cdot (\log d)^i \tag{A.10}$$

此公式适用的粒度范围：当 $p=\{-2, -1, 0, +1, +2\}$ 时， $1nm \leq d \leq 1000nm$ （ d 的单位为 nm）。

为了提高近似值的准确性，采用离子参数的特征值可参考：

- a) Wiedensohler 等人的离子迁移率（1986）[52]（见表 A.2）；
- b) Hussin 等人的离子质量（1983）[30]（见表 A.2）；
- c) Hoppel 和 Frick（1986）[28]中的 Fuchs' α 参数。

使用最小二乘回归分析得出使用放射性离子源（钋-210）和空气作为载气（环境条件下）的荷电调节器系数 $a_i(p)$ ，见表A.3。对其他载气条件的修正，如Wiedensohler等人（1986）^[52]，其他气体成分的数据见Wiedensohler和Fissan（1991）^[51]。

基于Gunn模型的公式（A.11），可计算含三个及三个以上基本电荷单元的电荷分布函数 $f_p(d)$ ：

$$f_p(d) = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2 \epsilon_0 dkT}} \cdot \exp \left[\frac{- \left[p - \frac{2\pi\epsilon_0 dkT}{e^2} \cdot \ln \left(\frac{N_I^+}{N_I^-} \cdot \frac{Z^+}{Z^-} \right) \right]}{2 \frac{2\pi\epsilon_0 dkT}{e^2}} \right] \tag{A.11}$$

公式中， N_I^\pm 是小的正、负离子的浓度。

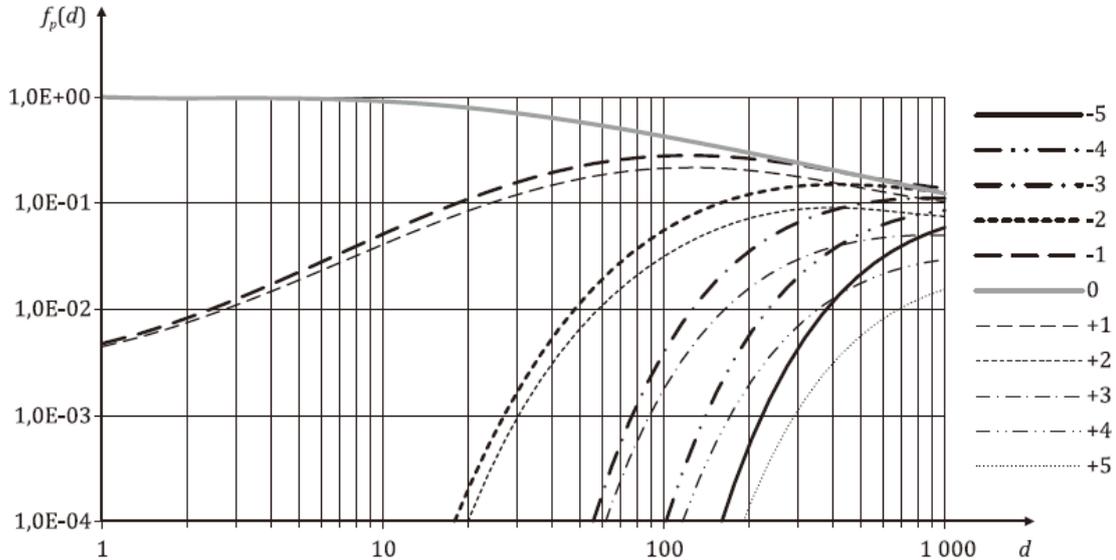
对于该计算，假定正、负离子的浓度相同，参考Wiedensohler（1986），离子迁移率之比 Z_1^+/Z_1^- 取为0.875。计算结果见图A.1和表A3。

表 A. 3 放射性离子源计算公式（A. 10）的系数 $a_i(p)$

i	$a_i(p)$				
	$p=-2$	$p=-1$	$p=0$	$p=+1$	$p=+2$
0	-26.3328	-2.3197	-0.0003	-2.3484	-44.4756
1	35.904 4	0.6175	-0.1014	0.6044	79.377 2

2	-21.4608	0.6201	0.3073	0.4800	-62.8900
3	7.0867	-0.1105	-0.3372	0.0013	26.449 2
4	-1.3088	-0.1260	0.1023	-0.1553	-5.7480
5	0.1051	0.0297	-0.0105	0.0320	0.5049

注：Wiedensohler（1988年）中的两个系数后来作了修正。表A.3中的系数包含这一更正。



d —颗粒直径, nm; $f_p(d)$ —荷电概率 (-)

图 A.1 根据公式 (A.10) 和 (A.11) 计算的粒度在 1 nm 至 1000 nm 之间的颗粒荷电概率函数

虽然表A.3中的系数适用于带有放射性离子源的双极荷电调节器，但不能适用于其它类型的双极荷电调节器。其它设计的双极荷电调节器的经验系数须单独确定。例如，Tiggess等（2015）^[65]描述了一组不同的经验系数 $a_i(p)$ ，它适用于两种类型的X射线管电压为9.5kV的带软X射线源的荷电调节器，见表A.4。

表 A.4 Tiggess 等人（2015 年）9.5 千伏 X 射线离子源双极荷电调节器计算公式 (A.10) 的系数 $a_i(p)$ ^[65]

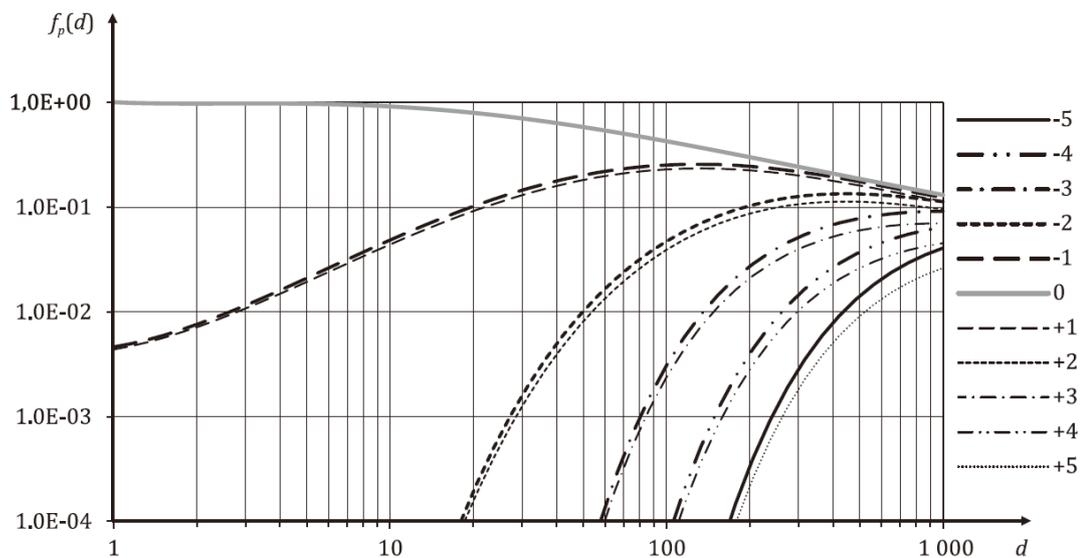
i	$a_i(p)$				
	$p=-2$	$p=-1$	$p=0$	$p=+1$	$p=+2$
0	-30.61558	-2.33509	0.00163	-2.35889	-27.25320
1	46.33882	0.43635	-0.11384	0.45169	38.47963
2	-31.18191	1.08654	0.33393	0.99798	-24.27128
3	11.39070	-0.55679	-0.35714	-0.48173	8.44162
4	-2.22028	0.04981	0.10770	0.02631	-1.60589
5	0.17935	0.00551	-0.01082	0.00804	0.12917

与表2类似，表A.5显示了近似电荷分布函数的示例数据。根据参考文献[65]中的建议，用于计算超过 $p=\pm 2$ 的荷电等级的离子迁移率[公式 (A.11)]，负离子和正离子的迁移率分别为 $1.4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $1.34 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，而正离子和负离子的离子浓度也被假定为相等。

表A.5 管电压为9.5千伏的X射线荷电调节器产生的空气中球形颗粒（环境条件）的双极电荷分布函数 $f_p(d)$ （来自公式（A.10）和（A.11），近似系数来自表A.4）

d (nm)	电荷分布函数												
	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
1	0	0	0	0	0	0.0046	1.0038	0.0044	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0.0076	0.9744	0.0072	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0.0211	0.9708	0.0194	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0.0486	0.9151	0.0440	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0.0002	0.1021	0.7952	0.0917	0.0002	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0.0102	0.2018	0.5819	0.1819	0.0081	0	0	0	0
100	0	0	0.0001	0.0029	0.0473	0.2528	0.4261	0.2295	0.0392	0.0022	0	0	0
200	0	0.0003	0.0037	0.0264	0.1033	0.2456	0.3005	0.2247	0.0869	0.0203	0.0026	0.0002	0
500	0.0041	0.0137	0.0365	0.0775	0.1338	0.1749	0.1865	0.1609	0.1126	0.0596	0.0257	0.0088	0.0024
1000	0.0223	0.0400	0.0639	0.0912	0.1127	0.1239	0.1310	0.1138	0.0953	0.0701	0.0450	0.0258	0.0132

与使用放射性离子源的双极荷电调节器相比，使用9.5kV X射线离子源的荷电调节器的近似值表明，产生的电荷分布更加对称，见图A.2。



d—颗粒直径，nm； $f_p(d)$ —荷电概率（-）

图A.2 气溶胶在粒度范围为1nm和1000nm内的电荷分布函数
（根据公式（A.10）和（A.11）计算，双极9.5千伏X射线离子源）

A.5 单极性荷电调节的实现

除了广泛使用的平衡电荷分布外，单极性荷电也可用于实现DMAS中的特定电荷分布，单极荷电器通过电晕放电产生正、负离子。像在双极性荷电一样，扩散荷电是有利的，因为扩散荷电可以忽略由颗粒成分引起的变化。

单极性荷电比双极性荷电具有更高的荷电效率，在测量小颗粒（ $d < 20 \text{ nm}$ ）中比较有优势。由于荷电效率较高，DEMC会对更多的颗粒进行分级并输送到颗粒检测器，这样可以得到更好的统计数据。另一方面，与双极性荷电相比，较大的颗粒（ $d > 100 \text{ nm}$ ）携带更多的多电荷，这使得数据反演更加复杂，并降低了大颗粒的粒度精度。已有多种用于气溶胶颗粒的单极荷电器，例如Hewitt（1957），Medved（2000），Büscher（1994），Chen and Pui（1999）和Pui（1988）等。

如果使用电晕放电法在DMAS的样品气溶胶气流中获得界定的单极电荷分布，仪器生产厂家和用户应通过设计或测量，确保该方法正确运行，不产生伪影颗粒。由于离子的附着不会导致颗粒上的电荷显著减少，所以必须以耗尽离子浓度的方式来限制荷电颗粒的浓度。

单极电晕荷电调节器中颗粒的电荷很大程度上取决于自身设计和操作参数。因此，对于各种单极荷电调节器，不能给出电荷分布函数的一般近似值。

附录 B (资料性) 颗粒检测器

B.1 概述

需选用合适的颗粒检测器测量DEMC下游的颗粒浓度。通常选用的是凝结颗粒计数器凝结颗粒计数器（CPC）或法拉第杯气溶胶静电计（FCAE）。本附录主要介绍这些检测器。

B.2 凝结颗粒计数器凝结颗粒计数器

B.2.1 概述

气溶胶颗粒进入CPC后，首先暴露于含可凝结饱和蒸气的气体中，随后，过饱和状态的产生导致蒸气在颗粒上凝结，使颗粒生长为能被散射光束探测到的液滴。

通常，CPC对大于最小界定粒度的颗粒具有约100%的计数效率。随着颗粒粒度下降至最低可探测的水平，CPC的计数效率也逐渐降低到零。为使得CPC有效测量颗粒的粒度分布，当CPC计数效率低于100%时，须校准CPC。

CPC测量的颗粒浓度上限须高达 10^4 或 10^5 个/立方厘米。由于CPC探测区域中的液滴粒度通常为几微米，且单液滴计数的信噪比较高，因此CPC测量低浓度气溶胶较可靠。受限于仪器的光学设计，单液滴计数的最大浓度通常在每立方厘米 10^3 到 10^5 个颗粒之间。若颗粒浓度超过CPC特定浓度的上限，颗粒重叠现象严重，则检测结果不准确。

为测量更高的颗粒浓度，可在CPC中附带光度检测法，在任何给定时间内测量仪器感应区内所有颗粒的散射光强度。含光度检测法的CPC须定期校准以确保其测量精度。

在使用CPC前，用户应确保：

- a) 进入CPC的流速准确（流速直接影响CPC显示颗粒粒度）。
- b) CPC储液腔中有足够的工作液。（若工作液不足或含过多杂质，会抑制工作液在颗粒上的凝结，导致测量的颗粒浓度有误。）

B.2.2 校准

请参阅ISO27891校准CPC。ISO27891描述了在颗粒的数量浓度、粒度和组分的特定条件下，与具有校准证书的性能良好的参考仪器（FCAE或基准CPC）对比测量，来确定CPC探测效率及相关测量不确定度的方法。图B.1为校准装置的原理图。

应对系列颗粒粒度和数量浓度范围进行校准，以覆盖DMAS的工作范围。

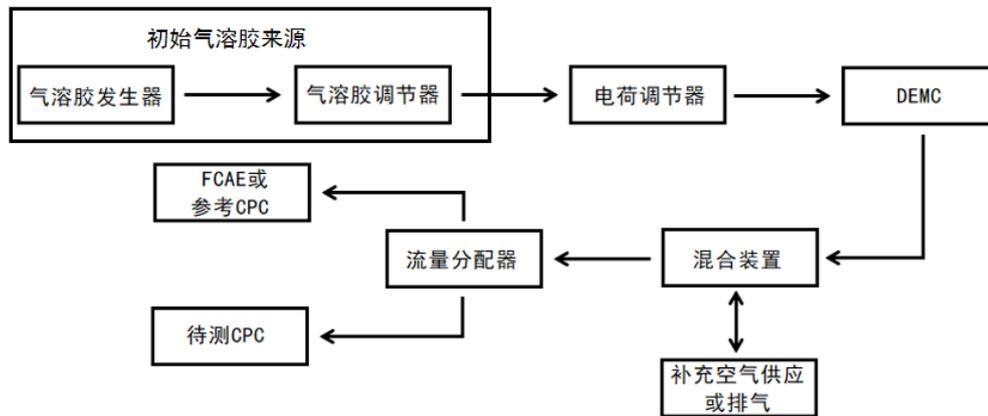


图 B.1 校准装置原理图 (参考 ISO 27891)

B.3 法拉第杯气溶胶静电计

B.3.1 概述

法拉第杯静电计 (FCAE) 是测量样品气流中被捕获到的离子和带电颗粒的电流信号的检测器。FCAE可在高真空至几个大气压的压力范围内运行。FCAE捕获正电荷和负电荷，并报告净电荷。FCAE可测量到颗粒与其导电部分接触时释放出的非常低的电流。当FCAE作为气溶胶检测器与DEMC联用时，它应被设计为允许气体通过过滤器但带电颗粒被完全捕获。因此，为有效捕获带电颗粒，须在FCAE杯壳内设置过滤组件。因为采集到的颗粒的空间电荷可将使电流流向法拉第杯导电表面，因此过滤组件可由非导电材料制成。

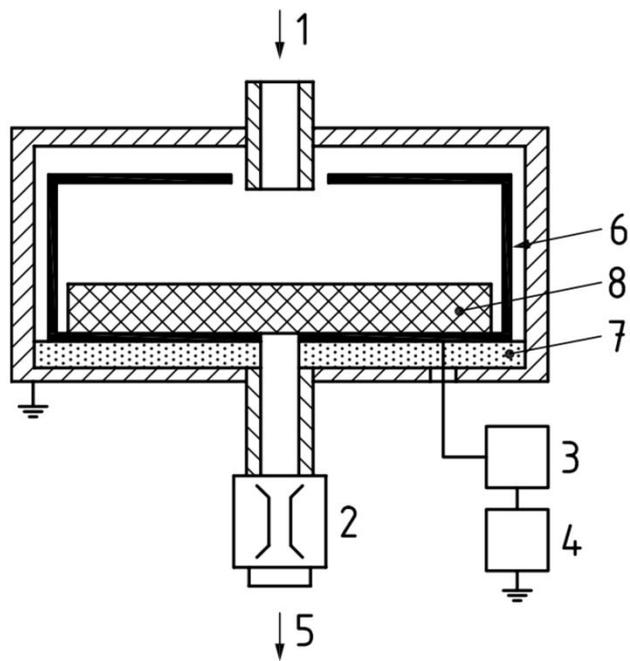
FCAE常适合于数量浓度范围为 10^4 到 10^8 个/每立方厘米的带电颗粒的测量。如果颗粒采用平衡荷电方式荷电，则实际样品气体中所有细颗粒 (正的、负的或中性的) 的总数量浓度通常比在DEMC下游利用颗粒的粒度分布和荷电法测得的带电颗粒 (正的或负的) 数量浓度高1-3个数量级。由于细颗粒的荷电效率取决于粒度，因此有必要事先考虑相关样品颗粒数量浓度是否在FCAE测量范围内。若需测量较低数量浓度的颗粒，则可考虑使用B.2中所述的CPC检测器。

当FCAE作为气溶胶检测器与DEMC联用时，通常在大气压或接近大气压下工作。FCAE也可以在低压下工作，极端情况下甚至可低至200Pa~930Pa。对于低压操作，需进行特殊设计以减少空气动力阻力。

B.3.2 FCAE 的结构和探测原理

图B.2为典型的FCAE结构图。当含带电细颗粒的样品气体进入FCAE入口管时，气体通过过滤器后，颗粒被截留于过滤器上。被多孔金属外壳包围的过滤器可转变为离子采集器。细颗粒上的电荷随后从颗粒中释放出来，并被过滤器材料中的空间电荷推向周围的金属外壳。

由此形成的电流非常微小，通常以飞安为单位进行测量。来自过滤器的电流进入静电计并被放大，放大后的电流与颗粒数量浓度、单个颗粒电荷的平均数以及进入FCAE的带电气溶胶的采样流速成正比。



1—带电颗粒；2—流量计；3—前置放大器；4—静电计；5—过滤后的空气；6—用于从沉积颗粒中收集电荷和减少外部感应电磁噪声的法拉第杯；7—用于隔离过滤器8将过滤器与地线隔离的高电阻绝缘体；8—捕捉空气中颗粒的高效微粒空气过滤器（HEPA）

图 B.2 法拉第杯气溶胶静电计（FCAE）示意图（源自：ISO27891）

B.3.3 校准

尽管不能检查FCAE内的任何损耗，FCAE内的电流检测装置及其流速仍应进行校准。电流测量应使用可追溯的飞安源校准或利用FCAE反馈电阻和放大器增益进行相关可追溯校准。用于测量FCAE样品流速的流量计应进行可追溯校准。

原则上，应校准FCAE，以测量面向将要使用的粒度和数量浓度的单位体积的电荷（单位通常为 fC/cm^3 ）。该方法将与ISO27891中规定的参考FCAE校准CPC的方法非常类似。

带有最新校准认证的参考FCAE应由被ISO/IEC17025或等效标准许可的实验室制造，其校准的类型和范围在实验室认可的范围内或计量机构提供相关校准服务，且其测量结果满足ISO/IEC17025的要求。这样，此参考FCAE将被可追溯地校准为达到国际标准。

应每年对FCAE至少校准一次。

附录 C

(资料性)

滑移修正系数

C.1 概述

颗粒的电迁移率取决于颗粒粒度和基本电荷数，5.2中描述了电迁移率和粒度间的独特关系。气相中以低雷诺数流动的球形颗粒的阻力理论表达式为斯托克斯定律表达式与公式(2)中给出的滑移修正系数的乘积，公式C.1由Knudsen和Weber(1911)提出。

$$Sc = 1 + Kn \left[A + B \exp\left(-\frac{C}{Kn}\right) \right] \quad (C.1)$$

其中， $Kn=2\lambda/d$ ，为颗粒的克努森数； λ 为气体分子的平均自由程； d 为球形颗粒粒度； A 、 B 和 C 为经验常数； Sc 为滑移修正系数。

本附录是表C.1中给出的滑移修正系数相关参数推荐值的详细说明。

C.2 滑移修正系数的历史调查

Millikan在1909年至1923年之间进行了首次试验(Millikan 1910^[40], 1923^[41])，他的最后一次实验将测量范围扩展到 Kn 约为134，并使用公式(C.1)直观地进行了数据拟合。Millikan使用了著名的被称为“Millikan油滴装置”或“Millikan小室装置”设备，得到了 $A=0.864$ 和 $A+B=1.154$ 。他发现 $C=1.25$ 符合他从 $Kn=0.25$ 到134的数据。通过低压下悬浮在容器中的一对玻璃球的扭转振动阻尼实验，Knudsen和Weber(1911)^[34]最早确定了 A 、 B 和 C 的值分别为0.772、0.40和1.63。部分研究人员使用了Millikan的 A 、 B 和 C 值，并利用不同分子平均自由程 λ 值对 A 、 B 和 C 值进行修正。Fuchs重新计算了 $\lambda=65.3$ nm的值，并将Millikan的值修正为 $A=1.246$ 、 $B=0.42$ 和 $C=0.87$ (Fuchs, 1964)^[20]。这组数值常被用于修正斯托克斯定律。

Allen和Raabe(1982)^[5]使用最新的相关物理常数和非线性最小二乘函数拟合，对Millikan的数据进行了回顾和重新评估，得到了三个滑移修正系数的新的估算值： $A=1.155$ 、 $B=0.471$ 和 $C=0.596$ 。同时，他们使用Millikan小室装置对空气中的球形固体颗粒进行了滑移修正系数测量，得出 $A=1.142$ 、 $B=0.558$ 和 $C=0.999$ (Allen和Raabe, 1985^[6])。他们将 $T_0=296.15$ K和 $P=760$ mm汞柱时的空气分子平均自由程 λ 的值设为 6.73×10^{-8} m，其它温度 T 和压力 P 下的平均自由程采用公式(4)计算。他们选定 $T_0=296.15$ K时干燥空气的粘度值 $\eta_0=1.8324 \times 10^{-5}$ kg m⁻¹ s⁻¹，其他温度下的 η 值采用公式(3)计算。

Millikan小室实验的数据包括一组由实验人员视觉观察测试颗粒在两个刻度标记间垂直移动所需的时间间隔。Millikan小室方法要求准确掌握颗粒质量密度、测试小室中无热气流并详细了解测试小室中的电场。基于此原因，Hutchins, Harper和Felder(1995)^[31]使用无需Millikan小室条件的新方法，用自动化仪器测量空气中球形固体颗粒的滑移修正系数。该方法与Millikan小室方法的根本性区别是调制动态光散射法应用于干燥空气中球形聚苯乙烯乳胶颗粒的阻力测量。该法中的数据是单个颗粒的光散射强度的时间自相关函数，该光散射强度是由两个相干激光束相交汇体积产生的。

该实验提供了包括颗粒扩散系数数值在内的颗粒布朗运动的详细信息。在0.2mm汞柱至760mm汞柱气压下，分别对72个直径为1.0 μm至2.2 μm的固体球形颗粒进行测试，收集到 Kn 范围为0.06至500的1586个滑移修正系数实验值。采用与Allen和Raabe相同的方程分析这些数据得出 $A=1.2310 \pm 0.0022$ 、 $B=0.4695 \pm 0.0037$ 和 $C=1.1783 \pm 0.0091$ 。其中，在760mm汞柱和 $T_0=296.15$ K时，空气分子的平均自由程和

干燥空气的粘度分别为 6.73×10^{-8} m和 1.8325×10^{-5} kg m⁻¹ s⁻¹。当对比固、液颗粒的阻力比时，由动力学理论得到的结果与Allen和Raabe对Millikan数据重新评估得到的结果非常吻合。当对比固体颗粒的时候，他们的结果^[31]与Allen和Raabe的结果非常接近。但是，在Kn=0.09至18的范围，油滴的动力学理论和阻力比值低于固体颗粒，两者相差高达8%。

最新研究工作主要由Kim等人完成^[33]。根据Allen和Raabe选择的空气分子粘度和平均自由程，他们使用粒度已知的经认证的聚苯乙烯乳胶（PSL）颗粒和DEMC对滑移修正系数进行了测量，测量范围涵盖了粒度为19.9 nm至269 nm、压力为8.27 kPa至98.5 kPa和克努森数为0.5至83。详细的不确定度分析表明，整个数据集的近似不确定度（95%置信区间）小于3%。

表C.1总结了从滑移修正参数的测量结果中选取的三组系数^{[6]·[31]·[33]}。

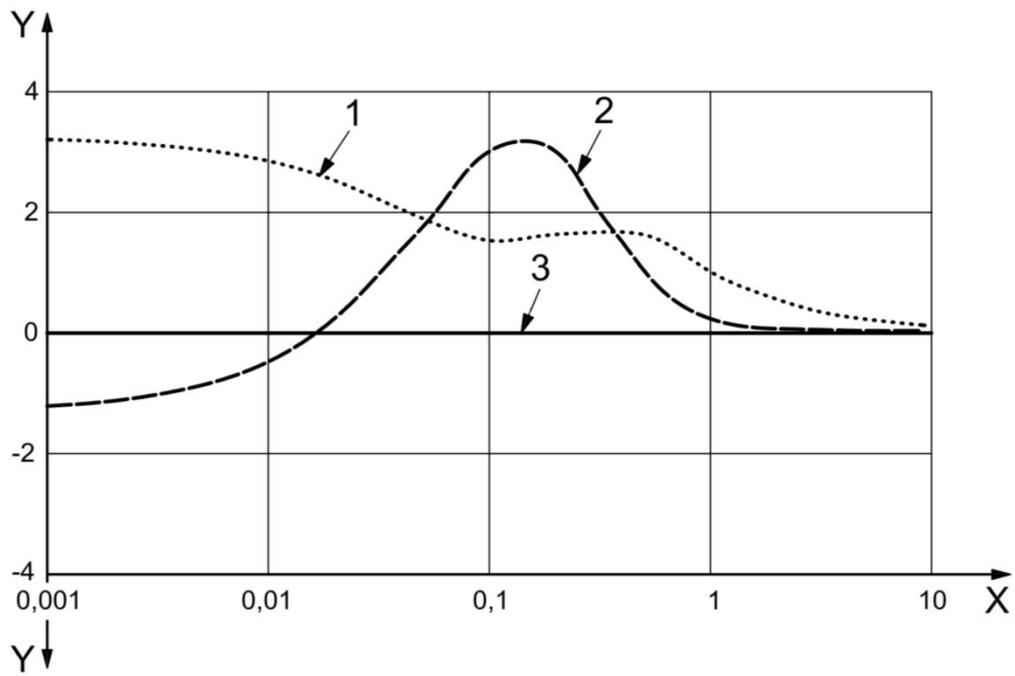
表 C.1 已发表的斯托克斯定律滑移修正系数选录

作者	平均自由程 λ (μm)	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A+B</i>	备注
Allen 和 Raabe (1985)	0.067 3	1.142	0.558	0.999	1.700	固体颗粒
Hutchins 等 (1995)	0.067 3	1.231	0.469 5	1.178 3	1.700 5	固体颗粒
Kim, Mulholland, Kukuck 和 Pui (2005)	0.067 3	1.165	0.483	0.997	1.648	由 NIST 认证的 PSL 颗粒测得

C.3 滑移修正系数的推荐参数

在上面的描述中，有充分的证据表明，Hutchins, Harper和Felder (1995)^[31]对固体颗粒阻力比实验结果与Allen和Raabe (1985)^[6]的结果非常吻合，动力学理论的阻力比结果与Allen和Raabe的Millikan小室数据重新评估结果十分吻合。但是，在克努森数为0.09至18的范围内，固体颗粒的结果不同于动力学理论及Millikan油滴结果，差异最高达8%。

考虑到实验的可追溯性，本文件建议使用Kim等人 (2005)^[33]进行粒度分布测量确定的系数（如图4.2所示）。图C.1比较了Hutchins, Harper和Felder (1995)，Allen和Raabe (1985)和Kim等人 (2005)利用系数计算的滑移修正系数。可以看出，在粒度从1 nm到10μm的范围内，前两种计算方法与推荐系数计算方法的相对差异在+3%和-1%之间。



X—粒度， μm ；Y—相对偏差，%；1—Hutchins等，1995；
2—Allen和Raabe，1985；3—Kim等，2005年

图 C.1 Hutchins et al. (1995) 和 Allen and Raabe (1985) 与 Kim et al. (2005) 得到的滑移修正系数和相对偏差

附录 D
(资料性)
数据反演

D.1 概述

当圆柱形DEMC在高精度下运行时，可采用以下简化方法来求解粒度分布函数 $n(d)$ 的公式(5)。等腰三角形的底边很小，它覆盖了DEMC传递函数 Ω 的非零值。因此，在由电压 U^* 设定的给定的DEMC中心电迁移率 Z^* 下，流动颗粒的直径与电迁移率为 Z^* 带 p 电荷的颗粒直径偏差不会太大。此后可以将函数 $n(d)$ ， $f_p(d)$ 和 $W(d, p)$ 替换为它们在 d_p^* 处的常数值，并在积分中将其取为常数：

$$R(U^*) = N_3^* = q_2 \sum_{p=1}^{\infty} n(d_p^*) \cdot P(d_p^*) \cdot f_p(d_p^*) \cdot W(d_p^*, p) \int_{d=0}^{\infty} \Omega(Z(d, p), \Delta\Phi(U^*)) dd \quad \text{..... (D.1)}$$

附录E中 N_3^* 是CPC所显示的数量浓度。5.4和附录E中给出了 Z^* 的详细说明。当使用CPC作为检测器时，其响应值 W 与基本电荷的数量 p 无关。

注：当DMAS测量单分散或准单分散颗粒的粒度分布且在数据反演中使用上述近似方法时，获得的粒度分布宽于实际分布^[56]。

在对电荷数 p 进行解卷积时，有几种数据反演方法来求解公式(D.1)。代表性的方法如Hoppel(1978)^[27]和Knutson(1976)^[35]。

公式(D.1)中的积分被进一步转换为：

$$\int_{d=0}^{\infty} \Omega[Z(d, p), \Delta\Phi(U^*)] dd = (dd/dZ)_{d_p^*} \int_{Z=-\infty}^0 \Omega(Z, Z^*) dZ \quad \text{..... (D.2)}$$

对于将过剩气流 q_4 再循环到鞘气流 q_1 中的DMAS，可从图D.1得到公式(D.2)中的微分项 $(dd/dZ)_{d_p^*}$ ，该函数表示传递函数 Ω 在 Z^* 附近的迁移区间，函数 $d_p(Z)$ 描述该迁移区间中流动颗粒的相应直径，即

$$\left(\frac{dd}{dZ} \right)_{d_p^*} = \left(\frac{d_p(Z^* + \Delta Z^*) - d_p(Z^* - \Delta Z^*)}{Z^* + \Delta Z^* - (Z^* - \Delta Z^*)} \right) = \frac{\Delta d_p^*}{2\Delta Z^*} \quad \text{..... (D.3)}$$

注：在图D.1中， ΔZ^* 是传递函数 Ω 宽度的一半，而 Δd_p^* 描述的是与迁移间隔 $2\Delta Z^*$ 相对应的直径间隔。

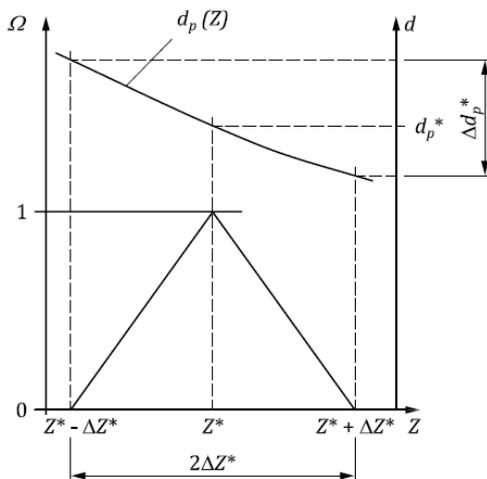


图 D.1 Z^* 周围小迁移间隔中粒度 d_p 和传递函数 Ω

公式 (D.2) 中的积分项 $\int_{Z=\infty}^0 \Omega(Z, Z^*) dZ$ 对应于传递函数下的面积, 当满足 $q_4 = q_1$ 时, 其形状为等腰三角形, 如图D.1所示。因此有:

$$\int_{Z=\infty}^0 \Omega(Z, Z^*) dZ = \Delta Z^* \dots\dots\dots (D.4)$$

根据公式 (D.3) 和 (D.4), 公式 (D.2) 演变为:

$$\int_{d=0}^{\infty} \Omega[Z(d, p), \Delta\Phi(U^*)] dd = (dd/dZ)_{d_p^*} \int_{Z=\infty}^0 \Omega(Z, Z^*) dZ = \frac{\Delta d_p^*}{2\Delta Z^*} \cdot \Delta Z^* = \frac{\Delta d_p^*}{2} \dots\dots\dots (D.5)$$

检测器响应值 $W(d_p^*, p)$ 可以转换为:

$$W(d_p^*, p) = \frac{\eta_{CPC}(d_p^*)}{q_{CPC}} = \frac{\eta_{CPC}(d_p^*)}{q_3} = \frac{\eta_{CPC}(d_p^*)}{q_2} \dots\dots\dots (D.6)$$

对于循环的DMAS, 假设CPC的探测流量 q_{CPC} 等于在DEMC上迁移筛选的气溶胶流量 q_3 (即CPC的稀释系数为1), 且因为 $q_4 = q_1$, 所以 $q_3 = q_2$ 。

根据公式 (D.5) 和 (D.6), 公式 (D.1) 演变为:

$$N_3^* = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{\infty} n(d_p^*) \cdot P(d_p^*) \cdot f_p(d_p^*) \cdot \eta_{CPC}(d_p^*) \cdot \Delta d_p^* \dots\dots\dots (D.7)$$

$n(d_p^*)$ 和 Δd_p^* 的乘积给出了进入DEMC的粒度范围为 Δd_p^* 的颗粒数量浓度, 即:

$$\Delta N_2(d_p^*) = n(d_p^*) \cdot \Delta d_p^* \dots\dots\dots (D.8)$$

根据 $\Delta N_2(d_p^*)$, 公式 (D.7) 可演变为:

$$N_3^* = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{\infty} P(d_p^*) \cdot f_p(d_p^*) \cdot \eta_{CPC}(d_p^*) \cdot \Delta N_2(d_p^*) \dots\dots\dots (D.9)$$

当 $p > 1$ 时, 项 $\frac{1}{2} P(d_p^*) \cdot f_p(d_p^*) \cdot \eta_{CPC}(d_p^*) \cdot \Delta N_2(d_p^*)$ 表示多电荷颗粒对 N_3^* 的贡献。

为测量DEMC检测范围内的多分散气溶胶, N_3^* 通常由单电荷颗粒的贡献决定。当多电荷颗粒对 N_3^* 的贡献可忽略不计时, 公式 (D.9) 可简化为:

$$N_3^* = \frac{1}{2} P(d_{p=1}^*) \cdot f_{p=1}(d_{p=1}^*) \cdot \eta_{CPC}(d_{p=1}^*) \cdot \Delta N_2(d_{p=1}^*) \dots\dots\dots (D.10)$$

根据公式 (D.10), 假设仅有带单电荷颗粒, 则可得出粒度间隔为 Δd_p^* 、采样流量为 q_2 的颗粒的浓度 $\Delta N_{2,osc}(d_{p=1}^*)$ 为:

$$\Delta N_{2,osc}(d_{p=1}^*) = \frac{2N_3^*}{P(d_{p=1}^*) \cdot f_{p=1}(d_{p=1}^*) \cdot \eta_{CPC}(d_{p=1}^*)} \dots\dots\dots (D.11)$$

在仅带单电荷颗粒的假设下, 这种近似方法可简单地计算出颗粒的粒度分布函数 n 。D.2.4中给出了假设仅带单电荷颗粒, 使用公式 (D.11) 的计算示例。

但多电荷颗粒的数量浓度 N_3^* 是基于单电荷颗粒假设计算的, $\Delta N_{2,osc}(d_{p=1}^*)$ 高估了实际浓度。因为 $p > 1$

时, 公式 (D.9) 的项 $\frac{1}{2} P(d_p^*) \cdot f_p(d_p^*) \cdot \eta_{CPC}(d_p^*) \cdot \Delta N_2(d_p^*)$ 在公式 (D.11) 中可被省略。D.2.5中给出了纠正此高估值的计算示例。

D.2 DMAS 步进式计算示例

D.2.1 概述

本节演示了具有圆柱形DEMC的DMAS数据采集和反演，该圆柱形DEMC带有封闭的再循环过剩气流和鞘气流系统（ $q_2=q_3$ 和 $q_1=q_4$ ），且CPC作为颗粒检测器。对此DMAS，假设可应用等腰三角形传递函数 $\Delta Z/Z=q_2/q_1=\beta_{\text{DEMC}}$ （常数）[见公式（E.9）]。本附录中的示例用于步进模式下的测量。

对于示例中的计算，将下值代入公式D.1中：

$$\begin{aligned}
 U_i &= U^* \\
 Z_i &= Z^* \\
 \Delta Z_i &= \Delta Z^* \\
 \Delta Z_i / \Delta Z^* &= q_2 / q_1 = \beta_{\text{DEMC}} \\
 d_{i,p} &= d_p^* \\
 N_{3,i} &= N_3^* \\
 \Delta N_2(d_{i,p}) &= \Delta N_2(d_p^*)
 \end{aligned}$$

其中，指数*i*从第一个运行到最后一个步进数据采集间隔。

D.2.2 测量系统

表D.1给出了系统流量、DEMC几何形状、鞘气流温度和压力等数值。在本示例中，假设DEMC校正系数 ζ 和CPC探测效率 η_{CPC} （ $d \geq 30 \text{ nm}$ ）为1。在CPC的测量中，无任何（外部或内部）稀释，即 $q_{\text{CPC}}=q_3$ 。撞击器被用作DMAS的预调节器。

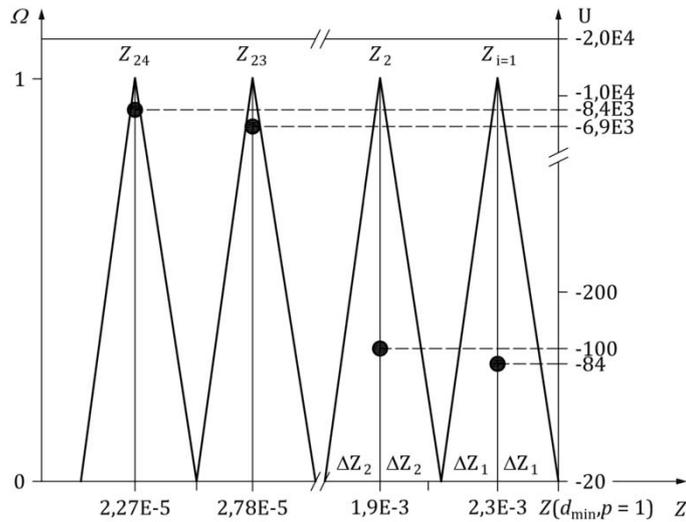
表 D.1 测量系统数据

圆柱形 DEMC 数据			
q_2 [L/min]	1	q_3 [L/min]	1
q_1 [L/min]	10	q_4 [L/min]	10
L[cm]	44.369	DEMC 校正系数 ζ [-]	
r_2 [cm]	1.961	中心极性	负
r_1 [cm]	0.937	T 型护套[°C]	21.3
β_{DEMC} [-]	0.1	P 护套[kPa]	98.2
CPC 数据			
CPC 探测效率 $\eta_{\text{CPC}}[-]$	1	CPC 稀释系数[-]	1
进气流量 [Lmin]	1		

注：商用DEMC的中心电极的极性一般仅为正极或负极。有研究表明，由于可调节粒度分布测量中的电荷，因而双极性测量具有降低不确定度的优势。

D.2.3 数据采集

为了以步进模式进行数据采集，选择间隔为*i*，以便在迁移状态下进行无间隙测量。图D.2说明了等腰三角形传递函数的无间隙序列。



Z—电迁移；Ω—传递函数；U—电压。

图D.2 本例中无间隙等腰三角形传递函数Ω和相应的DEMC电压U的序列

首先，选择起始粒度 $d_{\min}=30 \text{ nm}$ 。使用公式 (D.12) 和公式 (1) 至 (4)，由 d_{\min} 计算出单电荷颗粒的最大电迁移率 $Z(d_{\min}, p=1)$ 。结果如表D.2。

$$Z(d_{\min}, p=1) = \frac{1 \cdot e \cdot S_C(d_{\min})}{3 \cdot \pi \cdot \mu_{\text{gas}} \cdot d_{\min}} \dots\dots\dots (D.12)$$

表 D.2 计算电迁移率的起始值

$d_{\min}[\text{nm}]$	$T[\text{K}]$	$P[\text{kPa}]$	$\mu[\text{kg}/(\text{m s})]$	$\lambda[\text{nm}]$	$S_C(d_{\min})[-]$	$Z(d_{\min}, p=1)[\text{cm}^2/(\text{V s})]$
30.00	294.45	98.2	1.824×10^{-5}	68.92	8.139	0.002 528

随后，计算了第一个数据采集间隔 $i=1$ 的中心电迁移率 Z_1 。在此，与所有数据采集间隔一样，根据公式 (D.13)，假设传递函数为等腰三角形形状（适用于循环鞘气流的情况）。对于第一个数据采集间隔，采用公式 (D.14) 计算中心迁移率 Z_1 。

$$Z_i = \Delta Z_i \cdot \beta_{\text{DEMC}} \dots\dots\dots (D.13)$$

$$Z_1 = Z(d_{\min}, p=1) - \Delta Z_1 = \frac{Z(d_{\min}, p=1)}{1 + \beta_{\text{DEMC}}} \dots\dots\dots (D.14)$$

考虑到电迁移率的DEMC校正系数 ζ ，可从公式 (D.15) 得出该中心电迁移率的DEMC的电压：

$$U_1 = U(Z_1) = \zeta \cdot \frac{q_1 \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi \cdot L \cdot Z_1} \dots\dots\dots (D.15)$$

Z_1 和 U_1 的计算结果如表D.3所示。电压显示为负值，说明用于测量的DEMC中心电极为负极性。

表 D.3 第一个数据采集间隔的中心电迁移率和 DEMC 电压的计算

$Z(d_{\min}, p=1)$ [$\text{cm}^2/(\text{V s})$]	q_2/q_1 [-]	Z_1 [$\text{cm}^2/(\text{V s})$]	q_1 [cm^3/s]	r_1 [cm]	r_2 [cm]	L [cm]	ζ [-]	U_1 [V]
0.0002528	0.1	0.002298	166.7	0.937	1.961	44.369	1	-83.44

由于选择了无间隙数据采集，且由于电迁移率从间隔*i*降低到间隔*i+1*。因此，以下所有数据采集间隔均由下式定义：

$$Z_i - \Delta Z_i = Z_{i+1} + \Delta Z_{i+1}; \text{ for } i \geq 1 \dots\dots\dots (D.16)$$

$$Z_{i+1} = Z_i \cdot \frac{1 - \beta_{\text{DEMC}}}{1 + \beta_{\text{DEMC}}} \dots\dots\dots (D.17)$$

$$U_{i+1} = \zeta \cdot \frac{q_1 \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi \cdot L \cdot Z_{i+1}} \dots\dots\dots (D.18)$$

用于数据采集的间隔数受限于DEMC的最大允许电压（在此例中为10 kV）。表D.4中显示了据上式计算出的数据采集间隔及每个间隔设置的DEMC电压。

表D.4还包含此处讨论的示例测量结果。用Collison气溶胶发生器将NaCl水溶液雾化，并通过硅胶扩散干燥器进行干燥。然后用DMAS在步进模式下测量所得的多分散NaCl气溶胶（通常用于过滤器测试）。表D.4显示了在每次数据采集间隔 *i* 时CPC测得的原始浓度*N*_{3,*i*}。

表 D.4 数据采集间隔 *i*，中心电迁移率 *Z*_{*i*}，每个间隔设置的 DEMC 电压 *U*_{*i*} 及 CPC 测得的原始浓度 *N*_{3,*i*}

<i>i</i>	<i>Z</i> _{<i>i</i>} [cm ² /(V s)]	<i>U</i> _{<i>i</i>} [V]	<i>N</i> _{3,<i>i</i>} [cm ⁻³]
1	2.30E-03	-83.44	2.42E+02
2	1.88E-03	-101.98	3.58E+02
3	1.54E-03	-124.64	5.04E+02
4	1.26E-03	-152.34	6.54E+02
5	1.03E-03	-186.19	8.36E+02
6	8.43E-04	-227.56	1.01E+03
7	6.89E-04	-278.13	1.13E+03
8	5.64E-04	-339.94	1.23E+03
9	4.62E-04	-415.48	1.23E+03
10	3.78E-04	-507.81	1.12E+03
11	3.09E-04	-620.66	1.00E+03
12	2.53E-04	-758.58	8.53E+02
13	2.07E-04	-927.16	6.37E+02
14	1.69E-04	-1133.19	4.74E+02
15	1.38E-04	-1385.01	3.13E+02
16	1.13E-04	-1692.79	1.89E+02
17	9.27E-05	-2068.96	1.06E+02
18	7.58E-05	-2528.73	5.58E+01
19	6.20E-05	-3090.68	2.52E+01
20	5.08E-05	-3777.49	1.04E+01
21	4.15E-05	-4616.94	3.99E+00
22	3.40E-05	-5642.92	1.26E+00
23	2.78E-05	-6896.90	3.52E-01
24	2.27E-05	-8429.55	8.55E-02

D.2.4 假设仅有单电荷颗粒的数据反演

数据反演的第一步是计算 $\Delta N_{2,osc}(d_{i,p=1})$ ，即在每个数据采集间隔 i 内，DEMC采样流量为 q_2 的颗粒浓度，前提是所有离开DEMC（或到达CPC）的颗粒都是带单电荷且是正电荷。与公式（D.11）相似，数据采集间隔 i 的数量浓度 $\Delta N_{2,osc}(d_{i,p=1})$ 可表示为：

$$\Delta N_{2,osc}(d_{i,p=1}) = \frac{2N_{3,i}}{P(d_{i,p=1}) \cdot f_{p=1}(d_{i,p=1}) \cdot \eta_{CPC}(d_{i,p=1})} \dots\dots\dots (D.19)$$

公式（D.19）中的迁移直径 $d_{i,p=1}=d_{p=1}(Z_i)$ 由下式确定：

$$d_{i,p=1} = \frac{1 \cdot e \cdot S_C(d_{i,p=1})}{3 \cdot \pi \cdot \mu_{gas} \cdot Z_i} \dots\dots\dots (D.20)$$

表D.5显示了所有数据采集间隔 i 的迭代结果。

表 D.5 每个数据采集间隔 i 的中心和边界电迁移率、中心迁移直径和滑移修正系数

i	电迁移率 Z [$\text{cm}^2/(\text{V s})$]			迁移直径 $d_{i,p=1}$ [nm]	滑移修正系数 $Sc(d_{i,p=1})$ [-]
	$Z_{i+\Delta Z_i}$	Z_i	$Z_{i-\Delta Z_i}$		
1	2.53E-03	2.30E-03	2.07E-03	31.52	7.78
2	2.07E-03	1.88E-03	1.69E-03	35.01	7.06
3	1.69E-03	1.54E-03	1.38E-03	38.89	6.42
4	1.38E-03	1.26E-03	1.13E-03	43.24	5.84
5	1.13E-03	1.03E-03	9.27E-04	48.10	5.32
6	9.27E-04	8.43E-04	7.58E-04	53.55	4.84
7	7.58E-04	6.89E-04	6.20E-04	59.68	4.42
8	6.20E-04	5.64E-04	5.08E-04	66.57	4.03
9	5.08E-04	4.62E-04	4.15E-04	74.35	3.68
10	4.15E-04	3.78E-04	3.40E-04	83.16	3.37
11	3.40E-04	3.09E-04	2.78E-04	93.15	3.09
12	2.78E-04	2.53E-04	2.27E-04	104.52	2.84
13	2.27E-04	2.07E-04	1.86E-04	117.53	2.61
14	1.86E-04	1.69E-04	1.52E-04	132.45	2.41
15	1.52E-04	1.38E-04	1.25E-04	149.66	2.22
16	1.25E-04	1.13E-04	1.02E-04	169.61	2.06
17	1.02E-04	9.27E-05	8.34E-05	192.86	1.92
18	8.34E-05	7.58E-05	6.82E-05	220.10	1.79
19	6.82E-05	6.20E-05	5.58E-05	252.21	1.68
20	5.58E-05	5.08E-05	4.57E-05	290.28	1.58
21	4.57E-05	4.15E-05	3.74E-05	335.63	1.50
22	3.74E-05	3.40E-05	3.06E-05	389.94	1.42
23	3.06E-05	2.78E-05	2.50E-05	455.21	1.36
24	2.50E-05	2.27E-05	2.05E-05	533.92	1.30

注：商业数据反演程序通常在直径范围内使用固定区间格式（例如，对数相等的粒度区间 $\Delta \log(d_{i,p=1})=常数$ ）。这需

要额外的计算步骤：将CPC原始浓度数据映射到这组粒度区间中。由于步进数据反转不需此步骤，因此可将其省略。

由于测量中使用了具有放射性⁸⁵Kr离子源的双极荷电调节器，且DEMC中心电极为负性，因此利用公式（A.10）、（A.11）和表A.3中系数 $p = +1$ 以及离子迁移率为0.875计算出荷电概率 $f_{p=1}(d_{i,p=1})$ （见附录A）。

根据D.2.5中多电荷修正的最终粒度分布，计算出穿过系统的颗粒粒度 $P(d_{i,p=1})$ 。对于此处演示的计算步骤，所有检测间隔 i 的 $P(d_{i,p=1})$ 的值均设置为1。

表D.6显示了 $f_{p=1}(d_{i,p=1})$ 的计算结果，最后通过公式（D.19）计算出的DEMC采样流量为 q_2 的每个采集间隔 i 时的颗粒浓度 $\Delta N_{2,osc}(d_{i,p=1})$ 。

表 D.6 DMAS 入口气流中颗粒数量浓度的计算结果

i	$d_{i,p=1}$ [nm]	$f_{p=1}(d_{i,p=1})$ [-]	$\eta_{CPC}(d_{i,p=1})$ [-]	$N_{3,i}$ [cm^{-3}]	$\Delta N_{2,osc}(d_{i,p=1})$ [cm^{-3}]
1	31.52	0.125	1	2.42E+02	3.85E+03
2	35.01	0.136	1	3.58E+02	5.29E+03
3	38.89	0.146	1	5.04E+02	6.91E+03
4	43.24	0.156	1	6.54E+02	8.38E+03
5	48.10	0.166	1	8.36E+02	1.01E+04
6	53.55	0.176	1	1.01E+03	1.15E+04
7	59.68	0.185	1	1.13E+03	1.23E+04
8	66.57	0.193	1	1.23E+03	1.27E+04
9	74.35	0.200	1	1.23E+03	1.23E+04
10	83.16	0.207	1	1.12E+03	1.08E+04
11	93.15	0.212	1	1.00E+03	9.48E+03
12	104.52	0.215	1	8.53E+02	7.94E+03
13	117.53	0.217	1	6.37E+02	5.88E+03
14	132.45	0.217	1	4.74E+02	4.37E+03
15	149.66	0.215	1	3.13E+02	2.91E+03
16	169.61	0.211	1	1.89E+02	1.79E+03
17	192.86	0.206	1	1.06E+02	1.03E+03
18	220.10	0.199	1	5.58E+01	5.60E+02
19	252.21	0.190	1	2.52E+01	2.65E+02
20	290.28	0.181	1	1.04E+01	1.16E+02
21	335.63	0.170	1	3.99E+00	4.70E+01
22	389.94	0.159	1	1.26E+00	1.59E+01
23	455.21	0.147	1	3.52E-01	4.78E+00
24	533.92	0.136	1	8.55E-02	1.26E+00

注：（1）假设出口气流中所有颗粒均带单电荷；（2）此计算不包括扩散损耗，如对于所有间隔 i ， $P(d_{i,p=1})=1$ 。

D.2.5 多电荷修正

在此数据采集和计算示例中，含颗粒的最大数据采集间隔为 $i = 24$ 。由于在此示例中所测气溶胶的性质（对数正态数粒度分布）以及预处理器的切割特性，可以假设间隔 $i = 24$ 不含更大的、多电荷颗粒。因此，将间隔 $i = 24$ （即 $N_{3,24}$ ）中的所有颗粒视为单电荷；通过假定仅有单电荷即可正确计算出间隔 $i = 24$ 的 $\Delta N_2(d_{24,p=1})$ ，即 $\Delta N_{2,MCC}(d_{24,p=1})=\Delta N_{2,osc}(d_{24,p=1})$ ，其中 $\Delta N_{2,MCC}$ 中的下标MCC表示“具有多电荷修正”。

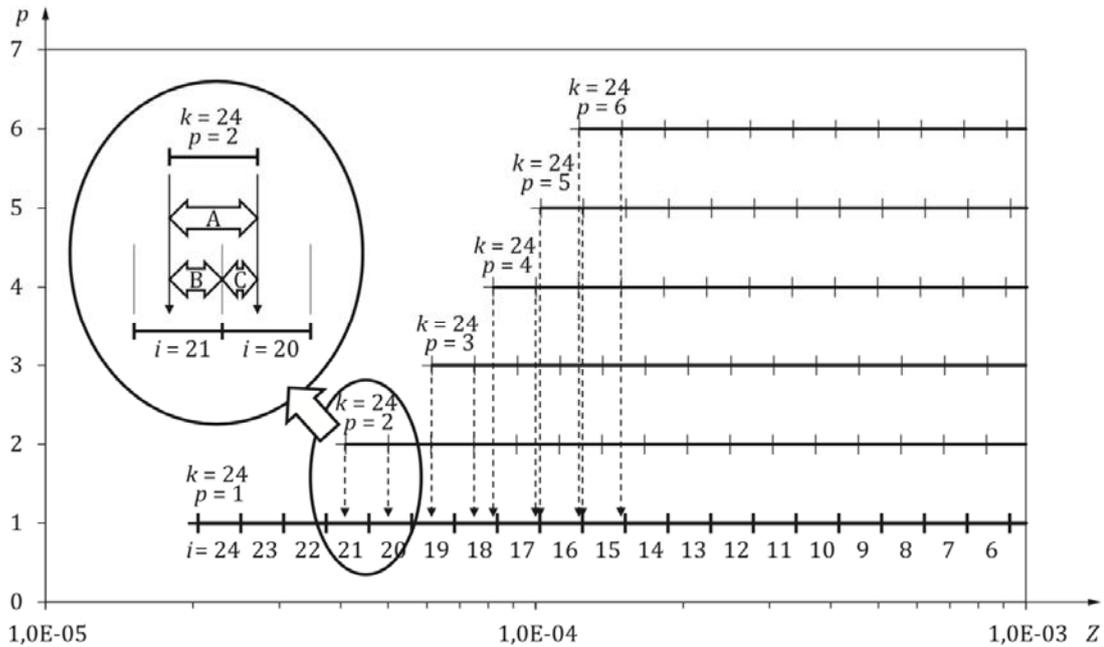
然而在稳态荷电条件下，受直径为 $d_{24, p=1}$ 的多电荷颗粒的荷电数量影响，其具有较高的电迁移率。由与其迁移性相匹配的数据采集间隔 i 得到的颗粒具有较小的粒度 $d_{i, p=1} < d_{24, p=1}$ 。多电荷修正的目的是通过从与间隔 i 相匹配的迁移性中减去这些贡献来纠正这一点。

在该示例中，系数 k 用于确定数据采集间隔，可从任意数据采集间隔 i 中修正多电荷颗粒的贡献，而系数 i 描述了从中扣除那些贡献的数据采集间隔。因此， i 总是小于 k 。

从准确性的角度来看，在大多数典型的DMAS，单个颗粒最多考虑 $p = 6$ 个电荷就足够了。

从 $k = 24$ 开始，数据采集间隔 $i < 24$ ， $N_{3,i}$ 中单位体积有 $\frac{1}{2} \Delta N_2(d_{24, p=1}) \cdot \sum_{p=2}^6 f_p(d_{24, p})$ 个颗粒（由于其具有较高的电迁移率）。图D.3显示了在 $k = 24$ 的情况下迁移区间 $[k, p]$ 与数据采集间隔 i 之间的关系。单电荷颗粒 $[k, p = 1]$ 的任何迁移区间的边界迁移率定义了含 p 电荷颗粒的迁移区间 $[k, p > 1]$ 的边界，其边界是通过将间隔 $[k, p = 1]$ 的边界迁移率乘以电荷数 p 来计算的：

$$Z_{k,p} \pm \Delta Z_{k,p} = p \cdot (Z_{k,p=1} \pm \Delta Z_{k,p=1}) = p \cdot Z_{k,p=1} (1 \pm \beta_{\text{DEMC}}) \dots\dots\dots (D.21)$$



Z—电迁移率[cm²/(V s)]; P—单个颗粒的基本电荷

图D.3 应用于间隔 $i = 20$ 和 21 中测量颗粒浓度的多次电荷修正方案示例

(结果源自间隔 $k = 24$ 产生的多电荷颗粒)

对于 $k = 24$ ，双电荷颗粒 ($p=2$) 落入数据采集间隔 $i = 20$ 和 21 ，三重电荷颗粒 ($p = 3$) 落入数据采集间隔 $i = 18$ 和 19 。 $[k, p > 1]$ 的间隔中的多电荷 ($p > 1$) 颗粒 $\Delta N_2(d_{24, p=1}) \cdot f_p(d_{24, p})$ 需要从 $\Delta N_{2, \text{osc}}(d_{p=1, i})$ 中减去，即在匹配数据采集间隔 i 中，假定只有带单电荷颗粒计算得到的颗粒数。对于间隔 $k = 24$ 的颗粒， $p = 2$ 至 $p = 6$ 基本电荷的多电荷颗粒的电荷修正会影响采集间隔 $i = 21$ 至 15 的数据。

$[k, p = 1]$ 的迁移边界与数据采集间隔 $i = k$ 的边界匹配，即：

$$Z_{k,p=1} \pm \Delta Z_{k,p=1} = Z_{i=k} \pm \Delta Z_{i=k} \dots\dots\dots (D.22)$$

$[k, p > 1]$ 的边界与任何数据采集间隔 i 的边界都不匹配。但是，本例用于数据采集的无间隙迁移方案，每个迁移区间 $[k, p > 1]$ 始终被两个相邻的数据采集间隔完全覆盖。图D.3插图显示了 $k = 24, p = 2, i = 21$ 和 20 的示例情况。

简单迁移率权重 $w_{i,k,p}$ 用于确定多电荷颗粒的 B/A 和 C/A 比值，其中A、B和C分别由相邻数据采集间隔 i 和 $i - 1$ 相减而得（图D.3）。例如， $w_{i=21,k=24,p=2}$ 描述了源自间隔 $k = 24$ 的双电荷颗粒的浓度分数 $\frac{1}{2}\Delta N_{2,osc}(d_{24,p=1}) \cdot f_{p=2}(d_{24,p=1}) / f_{p=1}(d_{21,p=1})$ ，该分数要从假设单电荷颗粒在数据采集间隔 $i = 21$ 时得出的颗粒浓度 $\Delta N_{2,osc}(d_{21,p=1})$ 中减去的（见表D.6）。

$$A = (Z_{k=24,p=2} + \Delta Z_{k=24,p=2}) - (Z_{k=24,p=2} - \Delta Z_{k=24,p=2}) = 2\Delta Z_{k=24,p=2} = 2(2 \cdot Z_{k=24,p=1} \beta_{DEMC})$$

$$B = (Z_{i=21} + \Delta Z_{i=21}) - (Z_{k=24,p=2} - \Delta Z_{k=24,p=2}) = Z_{i=21}(1 + \beta_{DEMC}) - 2 \cdot Z_{k=24,p=1}(1 - \beta_{DEMC})$$

$$C = (Z_{k=24,p=2} + \Delta Z_{k=24,p=2}) - (Z_{i=21} + \Delta Z_{i=21}) = 2 \cdot Z_{k=24,p=1}(1 + \beta_{DEMC}) - Z_{i=21}(1 + \beta_{DEMC})$$

$$w_{i=21,k=24,p=2} = \frac{B}{A} = \frac{Z_{i=21}(1 + \beta_{DEMC}) - 2 \cdot Z_{k=24,p=1}(1 - \beta_{DEMC})}{2(2 \cdot Z_{k=24,p=1} \beta_{DEMC})}$$

$$w_{i=20,k=24,p=2} = \frac{C}{A} = 1 - \frac{B}{A} = \frac{2 \cdot Z_{k=24,p=1}(1 + \beta_{DEMC}) - Z_{i=21}(1 + \beta_{DEMC})}{2(2 \cdot Z_{k=24,p=1} \beta_{DEMC})}$$

类似地，对于数据采集间隔 i ，权重 $w_{i,k,p}$ 通过以下式计算：

$$Z_i \cdot (1 + \beta_{DEMC}) \geq p \cdot Z_{k,p=1} \cdot (1 - \beta_{DEMC}) \geq Z_i \cdot (1 - \beta_{DEMC}),$$

$$w_{i,k,p} = \frac{Z_i(1 + \beta_{DEMC}) - p \cdot Z_{k,p=1}(1 - \beta_{DEMC})}{2 \cdot p \cdot Z_{k,p=1} \beta_{DEMC}} \dots\dots\dots (D.23)$$

$$Z_i \cdot (1 + \beta_{DEMC}) \geq p \cdot Z_{k,p=1} \cdot (1 + \beta_{DEMC}) \geq Z_i \cdot (1 - \beta_{DEMC})$$

$$w_{i,k,p} = \frac{p \cdot Z_{k,p=1}(1 + \beta_{DEMC}) - Z_i(1 + \beta_{DEMC})}{2 \cdot p \cdot Z_{k,p=1} \beta_{DEMC}} \dots\dots\dots (D.24)$$

注：公式（D.23）中的示例对应于图D.3中 $w=B/A$ ，公式（D.24）中的示例对应于图D.3中 $w=C/A$ 。

类似地，对于每个数据采集间隔 i ，为了最终修正数量浓度 $\Delta N_{2,osc}(d_{i,p=1})$ ，需计算直径为 $d_{k,p=1}$ 时 $p > 1$ 的电荷分布函数与直径为 $d_{i,p=1}$ 时， $p=1$ 的电荷分布函数的比值乘以相应的权重 $w_{i,k,p}$ 。修正系数 $\theta_{i,k}$ ，与所测量的浓度无关：

$$\theta_{i,k} = \frac{1}{f_{p=1}(d_{i,p=1})} \sum_{p=2}^6 f_p(d_{k,p=1}) \cdot w_{i,k,p} \dots\dots\dots (D.25)$$

表D.7显示了 $k = 24$ 时 $\theta_{i,k}$ 的计算。

表D.7 对于间隔 $k = 24$ 且 $p \leq 6$ 的多电荷颗粒的参数 $\theta_{i,k}$ 的示例计算

$k=24$	$\frac{f_p(d_{24,p=1})}{f_{p=1}(d_{i,p=1})} \cdot w_{i,k,p}$									
	$i = 23$	$i = 22$	$i = 21$	$i = 20$	$i = 19$	$i = 18$	$i = 17$	$i = 16$	$i = 15$	$i = 14$
$p = 2$	0	0	0.2697	0.2333	0	0	0	0	0	0
$p = 3$	0	0	0	0	0.1190	0.1138	0	0	0	0

$p = 4$	0	0	0	0	0	0.0079	0.0835	0	0	0
$p = 5$	0	0	0	0	0	0	0	0.0291	0.0007	0
$p = 6$	0	0	0	0	0	0	0	0.0005	0.0074	0
$\theta_{ik}=24$	0	0	0.2697	0.2333	0.1190	0.1217	0.0835	0.0296	0.0081	0

由于 $\theta_{i,k}$ 不取决于颗粒的数量浓度，且就浓度而言的多电荷修正仅取决于间隔 k 和 $i < k$ 中的单电荷($p=1$)颗粒。因此，多电荷修正可变为：

$$\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1}) = \Delta N_{2,OSC}(d_{i,p=1}) - \Delta N_{2,MCC}(d_{k,p=1}) \cdot \theta_{i,k} \dots\dots\dots (D.26)$$

表D.8显示了 $k=24$ 时的起始计算步骤，遵循公式(D.26)计算得到的多电荷修正结果。

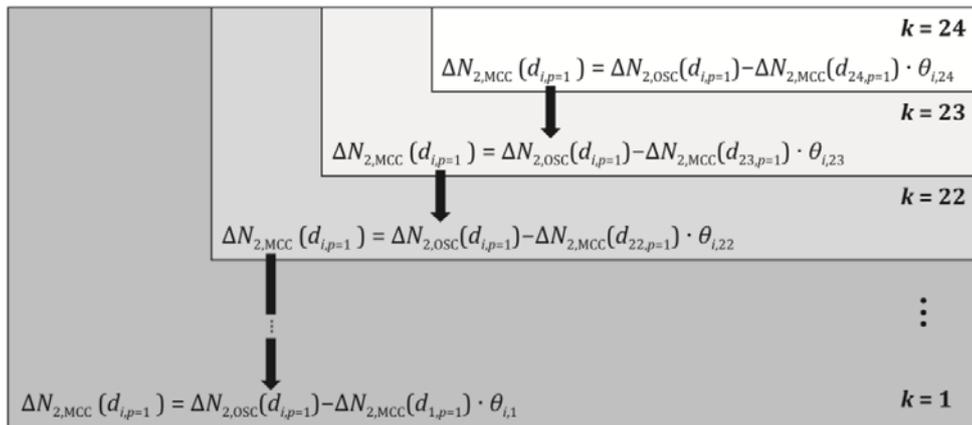
表D.8 根据公式(D.26)对源自间隔 $k=24$ 且 $p \leq 6$ 的多电荷颗粒的多电荷修正起始计算步骤示例

$k = 24$	$i = 23$	$i = 22$	$i = 21$	$i = 20$	$i = 19$	$i = 18$	$i = 17$	$i = 16$	$i = 15$	$i = 14$
$\Delta N_{2,MCC}(d_{k,p=1})$ [cm^{-3}]	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	126
$\theta_{i,k} \ 24$	0	0	0.2697	0.2333	0.1190	0.1217	0.0835	0.0296	0.0081	0
$\Delta N_{2,OSC}(d_{i,p=1})$ [cm^{-3}]	4.78	15.9	47.0	116	265	560	1 030	1 790	2 910	4 370
$\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})$ [cm^{-3}]	4.78	15.9	47.0	116	265	560	1 030	1 790	2 910	4 370

同样，基于测量间隔 k 的多次电荷修正计算将继续从 $k=24$ 向下持续到 $k=1$ 。当 k 逐步减小时，修正随对 $\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})$ 每次新计算而迭代产生。对于每次迭代， k 的 $\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})$ 旧值为下一步 $k-1$ 的 $\Delta N_{2,osc}(d_{i,p=1})$ 值，即 $[\Delta N_{2,OSC}(d_{i,p=1})]_{k-1} = [\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})]_k$ 。可根据公式(D.27)计算得到：

$$[\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})]_{k-1} = [\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})]_k - \Delta N_{2,MCC}(d_{k-1,p=1}) \cdot \theta_{i,k-1} \dots\dots\dots (D.27)$$

图D.4 举例说明了修正值随 k 值减小而迭代产生。



图D.4 对 $k=24$ 至 $k=1$ 的 $\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})$ 逐步计算及随着 k 减小而进行的修正值迭代产生的图示
本例中，多电荷修正后的颗粒数量浓度 $\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})$ 是基于每个颗粒最多带6个电荷计算而得的，且 $k=24$ 为最大测量间隔。表D.9显示了此计算结果。

表D.9 含多电荷修正(MCC)的DMAS入口气流中颗粒数量浓度的计算结果

i	$d_{i,p=1}$ [nm]	$\Delta N_{2,OSC}(d_{i,p=1})$ [cm^{-3}]	$\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})$ [cm^{-3}]
1	31.52	3.85E+03	3.80E+03

2	35.01	5.29E+03	4.73E+03
3	38.89	6.91E+03	6.13E+03
4	43.24	8.38E+03	7.36E+03
5	48.10	1.01E+04	8.82E+03
6	53.55	1.15E+04	1.01E+04
7	59.68	1.23E+04	1.08E+04
8	66.57	1.27E+04	1.12E+04
9	74.35	1.23E+04	1.09E+04
10	83.16	1.08E+04	9.63E+03
11	93.15	9.48E+03	8.51E+03
12	104.52	7.94E+03	7.24E+03
13	117.53	5.88E+03	5.41E+03
14	132.45	4.37E+03	4.08E+03
15	149.66	2.91E+03	2.74E+03
16	169.61	1.79E+03	1.71E+03
17	192.86	1.03E+03	9.92E+02
18	220.10	5.60E+02	5.45E+02
19	252.21	2.65E+02	2.59E+02
20	290.28	1.16E+02	1.14E+02
21	335.63	4.70E+01	4.67E+01
22	389.94	1.59E+01	1.59E+01
23	455.21	4.78E+00	4.78E+00
24	533.92	1.26E+00	1.26E+00

注：带多电荷修正的颗粒数量浓度 $\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})$ 在某些间隔内可能变为负数。尽管不可能有负浓度，但这种影响可能是由（a）通过离散化简化或（b）在所有测量间隔中 $N_{3,i}$ 固有的测量不确定度所引起的。

D.2.6 扩散损失修正

此修正遵循5.6和附录I。DMAS的扩散损失分为四部分，可通过等效长度和流量来表征扩散损失。表D.10显示DMAS的扩散损失及等效长度和流速。

表D.10 DMAS各部分的扩散损耗修正

部分	描述	当量 L_{Tube} [m]	q [L/min]
1	预分离器（反应器）	2.1	1
2	通往 DEMC 的通道，包括荷电调节器	1.84	1
3	DEMC	7.1	1
4	从 DEMC 到 CPC 入口的通道	0.25	1
——	DMAS 的总等效长度	11.29	1

为了计算颗粒通过系统的能力，需要将四个部分的等效长度相加，以得出系统的总等效长度。这与获得每个独立部分的等效长度的方式是一致的（Wiedensohler等人，2018^[75]）。使用公式（I.1）至（I.4）得出：

$$\mu(d) = \frac{\pi \cdot D(d) \cdot L_{Tube}}{q} \dots\dots\dots (D.28)$$

$$D(d) = \frac{k \cdot T \cdot S_c(d)}{3 \cdot \pi \cdot \mu_{\text{gas}} \cdot d} \dots\dots\dots (D.29)$$

当 $\mu(d) \leq 0.02$ 时, $P_{\text{Tube}}(d) = 1 - 2,5638 \cdot \mu(d)^{2/3} + 1,2 \cdot \mu(d) + 0,1767 \cdot \mu(d)^{4/3} \dots\dots\dots (D.30)$

当 $\mu(d) > 0.02$ 时,

$$P_{\text{Tube}}(d) = 0,81905 \cdot e^{-3,6568\mu(d)} + 0,09753 \cdot e^{-22,305\mu(d)} + 0,0325 \cdot e^{-56,961\mu(d)} + 0,01544 \cdot e^{-107,62\mu(d)} \dots\dots\dots (D.31)$$

根据渗透率 $P(d) = P_{\text{Tube}}(d)$, 可依公式 (D.32) 计算得到DMAS入口处的扩散损失修正的颗粒数量浓度 $\Delta N_{2,\text{MCC,DLC}}(d_{i,p=1})$:

$$\Delta N_{2,\text{MCC,DLC}}(d_{i,p=1}) = \frac{\Delta N_{2,\text{MCC}}(d_{i,p=1})}{P(d_{i,p=1})} \dots\dots\dots (D.32)$$

表D.11显示了扩散损失参数 $\mu(d_{i,p=1})$ 和 $D(d_{i,p=1})$ 以及由此产生的通过DMAS的扩散损失修正的渗透率 $P(d_{i,p=1})$ 。此外, 给出了 $\Delta N_{2,\text{MCC}}(d_{i,p=1})$ 和 $\Delta N_{2,\text{MCC,DLC}}(d_{i,p=1})$ 。

表D.11 通过DMAS计算颗粒渗透率 $P(d_{i,p=1})$ 及由此产生的扩散损失修正后DMAS入口处颗粒数量浓度

i	$d_{i,p=1}$ [nm]	$D(d_{i,p=1})$ [m ² /s]	$\mu(d_{i,p=1})$ [-]	$P(d_{i,p=1})$ [-]	$\Delta N_{2,\text{MCC}}(d_{i,p=1})$ [cm ⁻³]	$\Delta N_{2,\text{MCC,DLC}}(d_{i,p=1})$ [cm ⁻³]
1	31.52	5.83E-09	1.24E-02	0.878	3.80E+03	4.33E+03
2	35.01	4.77E-09	1.02E-02	0.892	4.73E+03	5.30E+03
3	38.89	3.90E-09	8.31E-03	0.905	6.13E+03	6.78E+03
4	43.24	3.19E-09	6.80E-03	0.916	7.36E+03	8.03E+03
5	48.10	2.61E-09	5.56E-03	0.926	8.82E+03	9.52E+03
6	53.55	2.14E-09	4.55E-03	0.935	1.01E+04	1.08E+04
7	59.68	1.75E-09	3.72E-03	0.943	1.08E+04	1.14E+04
8	66.57	1.43E-09	3.05E-03	0.950	1.12E+04	1.18E+04
9	74.35	1.17E-09	2.49E-03	0.956	1.09E+04	1.14E+04
10	83.16	9.58E-10	2.04E-03	0.961	9.63E+03	1.00E+04
11	93.15	7.84E-10	1.67E-03	0.966	8.51E+03	8.81E+03
12	104.52	6.41E-10	1.36E-03	0.970	7.24E+03	7.46E+03
13	117.53	5.25E-10	1.12E-03	0.974	5.41E+03	5.56E+03
14	132.45	4.29E-10	9.14E-04	0.977	4.08E+03	4.18E+03
15	149.66	3.51E-10	7.48E-04	0.980	2.74E+03	2.80E+03
16	169.61	2.87E-10	6.12E-04	0.982	1.71E+03	1.74E+03
17	192.86	2.35E-10	5.00E-04	0.984	9.92E+02	1.01E+03
18	220.10	1.92E-10	4.09E-04	0.986	5.45E+02	5.53E+02
19	252.21	1.57E-10	3.35E-04	0.988	2.59E+02	2.63E+02
20	290.28	1.29E-10	2.74E-04	0.990	1.14E+02	1.15E+02
21	335.63	1.05E-10	2.24E-04	0.991	4.67E+01	4.71E+01
22	389.94	8.62E-11	1.83E-04	0.992	1.59E+01	1.60E+01

23	455.21	7.05E-11	1.50E-04	0.993	4.78E+00	4.82E+00
24	533.92	5.77E-11	1.23E-04	0.994	1.26E+00	1.27E+00

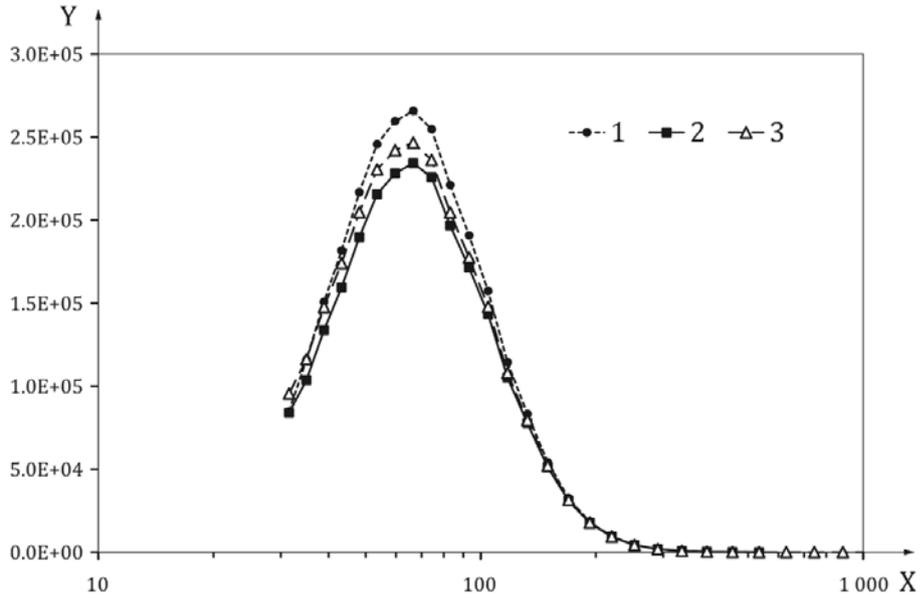
D.2.7 最终结果

最后，表D.12显示了数据反演的结果，包括多电荷修正和扩散损失修正。表D.12的最后一列显示了数量浓度粒度分布函数；按惯例归一化为 $\Delta\log(d_{i,p=1})$ 。例如将公式（D.8）中的粒度分布函数 n 归一化为 Δd 。该归一化在气溶胶科学中较为常见，因为粒度分布图通常绘制在对数尺寸刻度上。 $\Delta\log(d_{i,p=1})$ 是根据公式（D.33）计算的：

表D.12 含多电荷修正和扩散损耗修正的数据反演最终结果

i	$d_{i,p=1}$ [nm]	$\Delta N_{2,MCC}(d_{i,p=1})$ [cm ⁻³]	$P(d_{i,p=1})$ [-]	$\Delta N_{2,MCC,DLC}(d)$ [cm ⁻³]	$\Delta\log(d_{i,p=1})$ [-]	$\Delta N_{2,MCC,DLC}(d_{i,p=1})$ / $\Delta\log(d_{i,p=1})$ [cm ⁻³]
1	31.52	3.80E+03	0.878	4.33E+03	4.54E-02	9.55E+04
2	35.01	4.73E+03	0.892	5.30E+03	4.56E-02	1.16E+05
3	38.89	6.13E+03	0.905	6.78E+03	4.59E-02	1.48E+05
4	43.24	7.36E+03	0.916	8.03E+03	4.61E-02	1.74E+05
5	48.10	8.82E+03	0.926	9.52E+03	4.65E-02	2.05E+05
6	53.55	1.01E+04	0.935	1.08E+04	4.68E-02	2.31E+05
7	59.68	1.08E+04	0.943	1.14E+04	4.73E-02	2.42E+05
8	66.57	1.12E+04	0.950	1.18E+04	4.78E-02	2.47E+05
9	74.35	1.09E+04	0.956	1.14E+04	4.83E-02	2.36E+05
10	83.16	9.63E+03	0.961	1.00E+04	4.89E-02	2.05E+05
11	93.15	8.51E+03	0.966	8.81E+03	4.97E-02	1.77E+05
12	104.52	7.24E+03	0.970	7.46E+03	5.05E-02	1.48E+05
13	117.53	5.41E+03	0.974	5.56E+03	5.14E-02	1.08E+05
14	132.45	4.08E+03	0.977	4.18E+03	5.25E-02	7.95E+04
15	149.66	2.74E+03	0.980	2.80E+03	5.37E-02	5.22E+04
16	169.61	1.71E+03	0.982	1.74E+03	5.51E-02	3.16E+04
17	192.86	9.92E+02	0.984	1.01E+03	5.66E-02	1.78E+04
18	220.10	5.45E+02	0.986	5.53E+02	5.83E-02	9.48E+03
19	252.21	2.59E+02	0.988	2.63E+02	6.01E-02	4.37E+03
20	290.28	1.14E+02	0.990	1.15E+02	6.21E-02	1.86E+03
21	335.63	4.67E+01	0.991	4.71E+01	6.41E-02	7.34E+02
22	389.94	1.59E+01	0.992	1.60E+01	6.62E-02	2.42E+02
23	455.21	4.78E+00	0.993	4.82E+00	6.83E-02	7.05E+01
24	533.92	1.26E+00	0.994	1.27E+00	7.03E-02	1.80E+01

归一化为 $\Delta\log(d_{i,p=1})$ 的所得粒度分布如图D.5所示，图中的三条曲线分别显示了 $\Delta N_2(d_{i,p=1})/\Delta\log(d_{i,p=1})$ 未修正的（假设仅为单电荷颗粒）、多电荷修正的（MCC）和多电荷修正且扩散损失修正的（MCC和DLC）。



X——迁移直径 d [nm]; Y——颗粒数粒度分布 $\Delta N_2/\Delta\log(d)$ [$1/\text{cm}^3$];

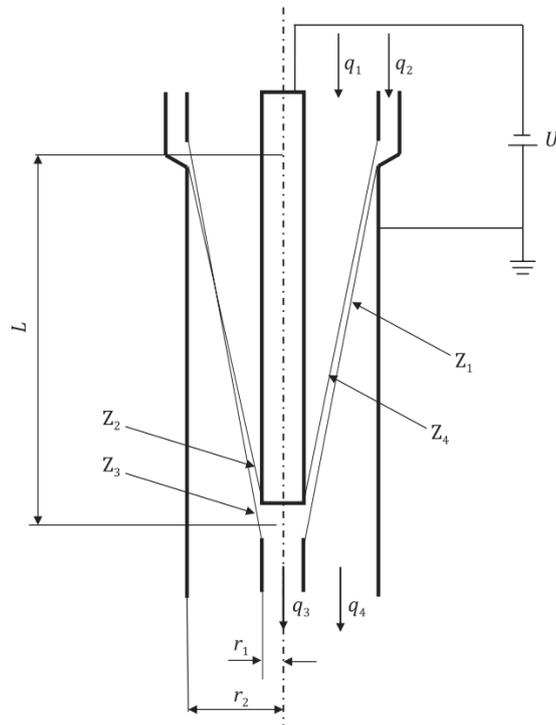
1——无MCC或DLC; 2——有MCC; 3——有MCC和DLC

图 D.5 含或不含多电荷修正（MCC）和扩散损失修正（DLC）计算的 DMAS 样品采样流量为 q_2 的颗粒数粒度分布 $\Delta N_2/\Delta\log(d)$

附录 E
(资料性)
圆柱 DEMC

E.1 圆柱 DEMC 的结构

圆柱 DEMC 的结构如图 E.1 所示。洁净的鞘气流 (q_1) 围绕着中心杆周围的环形区域, 而气溶胶样品气流 (q_2) 以薄环状沿外筒内壁进入。绝大部分气流从 DEMC 底部出口孔处以过剩气流 (q_4) 排出, 而因迁移率被选定的特定部分气流 (q_3) 经中心电极旁的狭缝抽出并进入气溶胶检测器。在 DEMC 中, 气溶胶气流 (q_2) 在到达排出点 (q_3) 前均属于层流。当对电极接地时, 其内外电极间维持在固定电压 (U)。气溶胶样品气流 (q_2) 通过无电场区域进入, 且由迁移率选定的气溶胶气流 (q_3) 离开后也是无电场区域。在 q_2 入口和 q_3 出口间的有效长度 (L) 上, 颗粒暴露于电压为 U 的电场。图 E.1 中的细线表示带电颗粒的运动轨迹, 其定义了 E.2 中所述与仪器相关的临界迁移率 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 和 Z_4 。



$Z_1 - Z_4$ —临界迁移率; L —有效长度; q_1 —鞘气流; r_1 —内电极半径; q_2 —气溶胶气流;
 r_2 —外电极半径; q_3 —由迁移率选定的气溶胶气流; U —电压; q_4 —过剩气流

图 E.1 圆柱 DEMC 的结构示意图

E.2 传递函数

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 和 Z_4 是带电颗粒的临界迁移率, 其遵循图 E.1 中所示的临界运动轨迹。这些临界迁移率由 DEMC 的仪器结构和运行状况确定, 具体如下:

$$Z_1 = \frac{q_1 + q_2 - q_3}{2\pi \cdot \Delta\Phi}, \quad Z_2 = \frac{q_1 + q_2}{2\pi \cdot \Delta\Phi}, \quad Z_3 = \frac{q_1 - q_2}{2\pi \cdot \Delta\Phi}, \quad Z_4 = \frac{q_1}{2\pi \cdot \Delta\Phi} \dots\dots\dots (E.1)$$

公式中： $\Delta\phi$ 为DEMC的几何构造和电源电压的函数。

对于同轴圆柱DEMC， $\Delta\phi$ 定义为：

$$\Delta\phi = \frac{L \cdot U}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \dots\dots\dots (E.2)$$

公式中： r_1 和 r_2 为内、外电极的半径； L 为气溶胶进、出口间的有效电极长度； U 为DEMC电极间的电压电位。

如果具有单一迁移率 Z 的颗粒进入 DEMC，则传递函数 $\Omega(Z)$ 是指随 q_3 离开DEMC中电迁移率为 Z 的颗粒数量与随 q_2 进入DEMC且电迁移率为 Z 的颗粒数量之比，也就是进入DEMC的气溶胶颗粒从检测器出口离开的概率：

$$\Omega(Z) = \frac{N_3 \cdot q_3}{N_2(Z) \cdot q_2} \dots\dots\dots (E.3)$$

公式中： N_2 和 N_3 分别为随 q_2 进入DEMC和随 q_3 离开DEMC颗粒的数量浓度。

如果DEMC设置电压为 U^* ，则传递函数 $\Omega(Z)$ 为：

若 $Z \leq Z_3$ 或 $Z_2 \leq Z$ ，则 $\Omega(Z)=0$ (E.4)

若 $Z_3 \leq Z \leq \min(Z_1, Z_4)$ ，则 $\Omega(Z) = \frac{1}{q_2} \left[Z \frac{2\pi \cdot L \cdot U^*}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} - (q_1 - q_3) \right]$ (E.5)

若 $\min(Z_1, Z_4) \leq Z \leq \max(Z_1, Z_4)$ ，则 $\Omega(Z) = \min\left(1, \frac{q_3}{q_2}\right)$ (E.6)

若 $\max(Z_1, Z_4) \leq Z \leq Z_2$ ，则 $\Omega(Z) = \frac{1}{q_2} \left[q_1 + q_2 - Z \frac{2\pi \cdot L \cdot U^*}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \right]$ (E.7)

DEMC的传递函数 $\Omega(Z)$ 如图E.2所示。左图表示 $q_3 > q_2$ 的情况；中图表示 $q_3 = q_2$ 的特殊情况；右图表示 $q_3 < q_2$ 的情况。

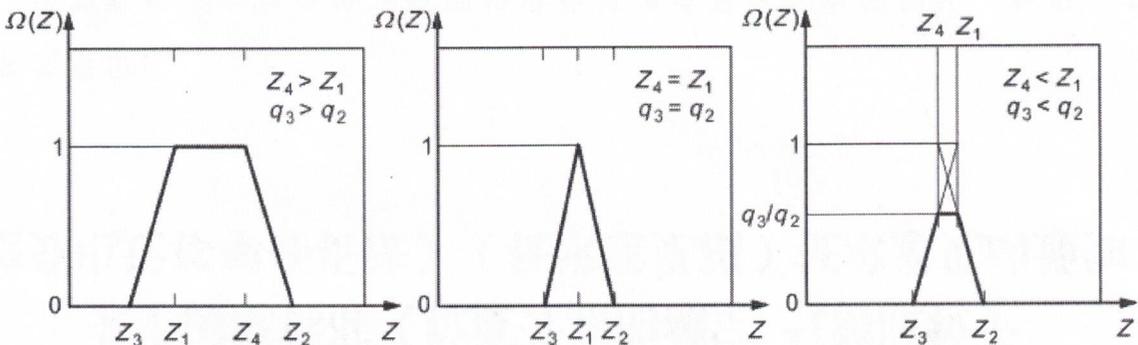


图 E.2 同轴圆柱 DEMC 的传递函数

(Z —电迁移率； $\Omega(Z)$ —传递函数)

传递函数的图形为截角等腰三角形，其中心为：

$$Z^* = Z(U^*) = \frac{Z_2 + Z_3}{2} = \frac{Z_1 + Z_4}{2} = \frac{2q_1 + q_2 - q_3}{4\pi \cdot \Delta\Phi} = \frac{q_1 + q_4}{4\pi \cdot L \cdot U^*} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \dots\dots\dots (E.8)$$

公式中： Z^* 为目标颗粒的电迁移率； U^* 为与电迁移率 Z^* 相对应的DEMC电压。

根据图E.2和公式（E.1），将DEMC的电迁移率精度 $\Delta Z/Z^*$ 定义为：

$$\frac{\Delta Z}{Z^*} = \frac{Z_2 - Z_3}{Z_2 + Z_3} = \frac{q_2 + q_3}{2q_1 + q_2 - q_3} = \frac{q_2 + q_3}{q_1 + q_4} \dots\dots\dots (E.9)$$

当过剩气流再循环到鞘气流时（当 $q_1=q_4$ 时，则 $q_2=q_3$ ），电迁移率分辨率可简化为 $\Delta Z/Z^*=q_2/q_1$ ，其中 $Z^*=q_1 \cdot \ln(r_2/r_1)/(2\pi \cdot L \cdot U^*)$ 。

若DMAS用于粒度分布测量，则进入DEMC的颗粒将不止有一个电迁移率 Z ，将有一个电迁移率的分布。若将进入DEMC的气溶胶颗粒的电迁移率分布函数 $f(Z)$ 定义为：

$$f(Z) = \frac{dN_2(Z)}{dZ} \dots\dots\dots (E.10)$$

公式中： $dN_2(Z)$ 为电迁移率在 Z 到 $Z+dZ$ 的范围内，与DEMC中心电极极性相反的带电气溶胶颗粒的数量浓度。此时，随单分散气流 q_3 离开DEMC的颗粒总数量浓度 $N_3(U^*)$ 为：

$$N_3(U^*) = \frac{q_2}{q_3} \int \Omega(Z, U^*) f(Z) dZ \dots\dots\dots (E.11)$$

利用公式（E.4）至（E.7）中的 Ω ，公式（E.11）可变换为：

$$N_3(U^*) = \frac{1}{q_3} \left\{ \int_{Z_3}^{Z_a} \left[Z \frac{2\pi \cdot L \cdot U^*}{\ln(r_2/r_1)} - (q_1 - q_3) \right] f(Z) dZ + \min(q_2, q_3) \int_{Z_a}^{Z_b} f(Z) dZ + \int_{Z_b}^{Z_2} \left[q_1 + q_2 - Z \frac{2\pi \cdot L \cdot U^*}{\ln(r_2/r_1)} \right] f(Z) dZ \right\} \dots\dots\dots (E.12)$$

公式中： $Z_a=\min(Z_1, Z_4)$ 和 $Z_b=\max(Z_1, Z_4)$ 。

一旦气体流量被设定，则公式（E.12）中的任一临界电迁移率 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 和 Z_4 均可视为随电压 U^* 变化的独立变量。

假设 $f(Z)$ 在 (Z_3, Z_a) 和 (Z_b, Z_2) 电迁移率区间内近似恒定，则公式（E.12）可简化为近似式：

$$N_3(U^*) \cong \min\left(1, \frac{q_2}{q_3}\right) \cdot \left[\int_{Z_d}^{Z_a} f(Z) dZ + \int_{Z_a}^{Z_b} f(Z) dZ + \int_{Z_b}^{Z_c} f(Z) dZ \right] \cong \min\left(1, \frac{q_2}{q_3}\right) \cdot \int_{Z_d}^{Z_c} f(Z) dZ \dots\dots\dots (E.13)$$

公式中： $Z_d=1/2 \cdot [Z_3 + \min(Z_1, Z_4)]$ 和 $Z_c=1/2 \cdot [Z_2 + \max(Z_1, Z_4)]$ 。

若 $q_1=q_4$ （即 $q_2=q_3$ ），则电迁移率 $Z_1=Z_4$ 。传递函数变为等腰三角形，公式（E.13）可进一步简化为：

$$N_3(U^*) \cong \int_{Z_d}^{Z_c} f(Z) dZ \cong \frac{1}{2} \cdot \int_{Z_3}^{Z_2} f(Z) dZ \dots\dots\dots (E.14)$$

上述分析基于以下假设：

- a) 颗粒惯性和布朗运动忽略不计；
- b) 气流属于层流，轴对称且不可压缩；
- c) 空间电荷及其镜像力忽略不计。

布朗运动的影响分析可参考Kousaka等（1986）^[61]、Stolzenburg（1988）^[49]或Hagwood（1999）^[25]等文献。Stolzenburg和McMurry（2008）^[64]利用对数正态函数介绍了颗粒显著扩散条件下DEMC传递函数的简单近似值。

E.3 Z*的不确定度计算

由公式（E.8）推得中心颗粒电迁移率（Z*）与影响参数的关系如下式所示：

$$Z^* = \frac{2 \cdot q_1 + q_2 - q_3}{4\pi L U} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \dots\dots\dots (E.15)$$

该公式描述了扫描模式下单分散气溶胶电迁移率的静态状况，而非不确定度。以下假设可被用于Z*不确定度的计算。在（x±u_x）中的所有不确定度u_x都以标准不确定度给出（包含因子C=1），对总不确定度的占比贡献如下：

- 鞘气流流量 q₁=(3.00 ± 0.06) L/min（体积流量，包括波动以及由于大气压和气体温度引起的偏差）占 88%；
- 电压 U（标准不确定度为 0.5%，波动忽略不计）占 6%；
- 长度 L（标准不确定度为 0.5%）占比小于 1%；
- 电极半径 r₁和 r₂（标准不确定度分别为 0.1%和 0.06%）占比小于 1%。
- 气溶胶气体流量 q₂=(0.300 ± 0.006) L/min（体积流量，包括波动以及由大气压和气体温度引起的偏差）占比小于 1%。
- 迁移率为选定值的气溶胶气体流量 q₃=(0.300 ± 0.006) L/min（体积流量，包括由大气压和气体温度引起的波动和偏差，q₂和 q₃间的相关性保守假设为 0）占比小于 1%。
- 由电极表面的粗糙和污垢导致电场的均匀性。这种影响被假定包含在 U、r₁和 r₂的不确定度中。
- 忽略由表面效应造成的气流流线不均匀性。

上述假设的不确定度为u_{Z*}/Z* = 2.2%（偏差校正系数S_c=1）。其他不确定度计算可参考Donnelly与Mulholland（2003）^[16]和Mulholland（2006）^[42]等文献。

附录 F
(资料性)
DMAS 的颗粒粒度校准证书示例

发证机构名称和地址		
DMAS型号:		
DMAS识别/序列号:		
DMAS配置细节:		
订单编号:		
描述:		
<input type="checkbox"/> DMAS型号XXXX的动态或静态粒度校准 (基于ISO 15900:-,8.6.4)		
<input type="checkbox"/> DMAS型号XXXX的静态粒度校准 (基于ISO 15900:-,8.6.5)		
校准日期:		
(证书) 参考:		
签发日期:	签名:	(授权签字人)
复核:	签名:	主管负责人

校正室收到仪器日期:

(校准机构的) 仪器识别号:

DMAS型号及序列号:

DEMC型号及序列号:

DEMC电压极性:

荷电调节器型号及序列号:

颗粒检测器

型号及序列号:

(可选) 校准证书及日期:

仪器初检结果:

仪器功能测试结果:

DMAS软件(系统控制):

DMAS软件(数据分析):

DEMC鞘气流流量:

DEMC样品气溶胶流量:

DMAS入口撞击器 D_{50} 值:

DEMC电压范围:

DEMC粒度范围:

粒度箱数量:

总延迟时间:

DEMC电压扫描速率¹:

扫描间隔的总时间¹:

回扫时间¹:

清洗时间¹:

总扫描时间¹:

DEMC出口到计数装置入口之间的管长度:

DEMC出口与计数装置入口之间的管径:

测试期间的样品气体特性

压力:

温度:

湿度:

¹仅被要求于动态DMAS粒度校准

参考文献:

复核:

第2页 共3页

所使用的标准颗粒粒度的生产厂家、批号及/或证书编号:

- 1
- 2
- 3
- 4
-

动态颗粒粒度校准结果表

标准颗粒编号	1	2	3	4	...
标准颗粒 (S) 的认证粒度, d_c (nm)					
(可选) 对应电迁移率, Z_c (m^2/Vs)					
标准颗粒的相对标准不确定度, $u_{r,cert}(d_c)$ (%)					
平均中值直径, d (nm)					
相对误差, $\varepsilon(d_c)$ (%)					

静态颗粒粒度校准结果表

标准颗粒认证粒度, d_c (nm)	
(可选) 对应电迁移率, Z_c (m^2/Vs)	
标准颗粒的相对标准不确定度, $u_{r,cert}(d_c)$ (%)	
校正系数 ζ (无量纲)	
综合标准不确定度 $u_c(d_c)$ (nm)	

观察/评论:

参考:

复核:

仪器归还日期:

附录 G

(资料性)

10 nm 以下颗粒测量的良好操作规程

G.1 概述

参考de la Mora等人(1998)^[69], DEMC可被优化用于小于1 nm离子和带电颗粒的分级,但利用DMAS测量小于10 nm颗粒的粒度分布,存在以下几个缺点:

- 小于 10 nm 的范围内的扩散损失急剧增加;
- 双极性荷电调节器中,未带电颗粒的比例分别从 10 nm 时的约 90%增加到 1 nm 时的 99%以上;
- 在低电压范围内,任何未校正的电压偏移量都会影响高迁移率颗粒的筛分精度;
- 球形颗粒的粒度和迁移直径在 5 nm 以下时会有明显的偏差,参考 Tammet(1995)^[71];
- 受限于小于 10 nm 的单分散校正气溶胶颗粒的难以获得,因而检测器(CPC 或 FCAE)的探测效率的实验测定较为困难。

综上所述,随着颗粒粒度从10 nm减小到1 nm,导致测量不确定度增加。如本附录所讨论的,在小于10 nm的粒度范围内测量时,应遵循良好的操作规程,以达到较好结果。

G.2 使用优化测量设备

为在小于10nm的粒度分布测量中获得可靠的测量不确定度,使用优化的DMAS组件是有必要的:

- 针对所需的测量范围,应优化 DEMC 的几何结构和流量。市场上有 DEMCs 专用于粒度范围为 2nm 到 50nm 或 1nm 到 30nm。
- 颗粒检测器的探测效率应满足所测量要求。市场上有检验下限约为 1 nm 的 CPCs。这类 CPCs 通常设计为两级仪器,其中第一级使用二乙二醇(DEG)作为工作液,以达到低检测限。例如,第一阶段被称为“颗粒粒度放大器”或“纳米增强器”。在第一阶段,DEG 液滴增长到大约 100 nm。第二阶段采用丁醇为基础的 CPC,有助于液滴进一步生长,以确保所有液滴的光学检测。
- 若选用 FCAE 作为颗粒检测器,可假设探测效率与颗粒粒度无关。
- DMAS 的传输损失设置需特别注意。应直接连接所有组件,不宜有连接管或采用长度尽量短的管件连接。当然,这包括 DEMC 精心设计的入口和出口部分,以及入口部分扩散损失低的颗粒检测器。例如,如果通过系统的样品气溶胶流量为 1 L/min,则 DMAS 中扩散损失的等效总长度(见附录 I.4)应保持在 15 cm 以下,1 nm 颗粒的扩散损失不应超过 50%。

G.3 检测器校准注意事项

ISO 27891包含了粒度大于5 nm的CPCs检测器的校准。在此粒度以下,仍可采用ISO 27891的方法操作。然而,ISO 27891很难(甚至不可能)校准低于5 nm的粒度范围。

通过生产已知粒度的电喷雾大分子作为初级气溶胶,可降低粒度的不确定度。例如,在1 nm到10 nm范围内的大分子有泛激素(单体粒度3.6 nm)、肌红蛋白(单体粒度4.6 nm)或白蛋白(单体粒度7.1 nm),参考Trostell et al.(2015)^[73]。当产生小于10 nm粒度范围的校准气溶胶颗粒时,非挥发性的溶液杂质可能导致颗粒粒度大于预期。因此,使用高纯度材料是非常重要的。

对于小于3 nm的颗粒,迁移率当量直径与几何直径之间的差异不能被忽略;参照Tammet(1995)^[71]、Ku等(2009)^[70]和Tammet(2012)^[72],几何直径大约比迁移直径小0.3 nm。

附录 H
(资料性)
整体系统测试示例

H.1 PSL颗粒测试整体系统示例

H.1.1 概述

通过与基准 CPC 的比较,该测试方法可用于定量评估DMAS对单分散气溶胶颗粒数量浓度的测量精度。本例选用单分散PSL颗粒的原因是其较窄的粒度分布,确保了DEMC下游颗粒的单分散性,而不存在较大的、多电荷颗粒。

注:如果仪器正常工作,即使数据处理假设为多分散气溶胶,也可按H.1.2和H.1.3准确测量单分散气溶胶颗粒的数量浓度^[56]。

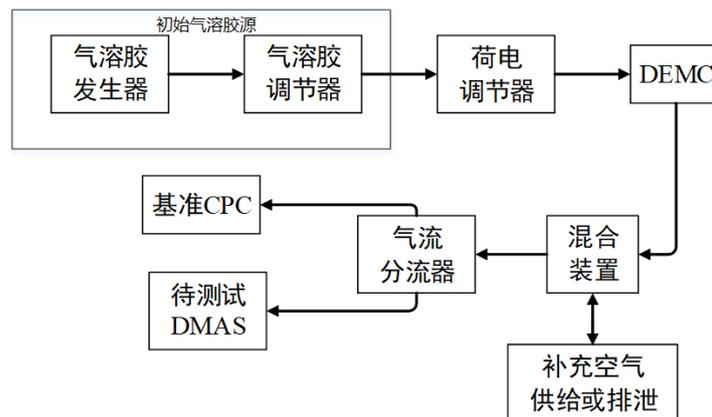
需注意该测试仅提供有关整个系统的性能信息。因为本附录描述的测试不会显示组件故障,当发现DMAS的测量结果不准确时,可根据条款8中的测试和校准程序对DMAS的每个组件性能进行检查,获得数据不准确的原因。

生产厂家可在将DMAS配送给客户之前或被客户寄回维护或返修时,选择本测试作为仪器的系统检查。

由于DEMC分级的单分散PSL会导致颗粒数量浓度相对较低,且单分散PSL颗粒的合适粒度和小粒度的扩散修正也未测试,因此本测试不能在较高颗粒浓度下,验证荷电调节器(以及颗粒检测器等其他系统组件)是否正常运行。

H.1.2 测试设置

设置如图H.1所示。基准CPC在测试前应按ISO 27891进行校准。基准CPC的流量应与待测试DMAS流量保持一致。



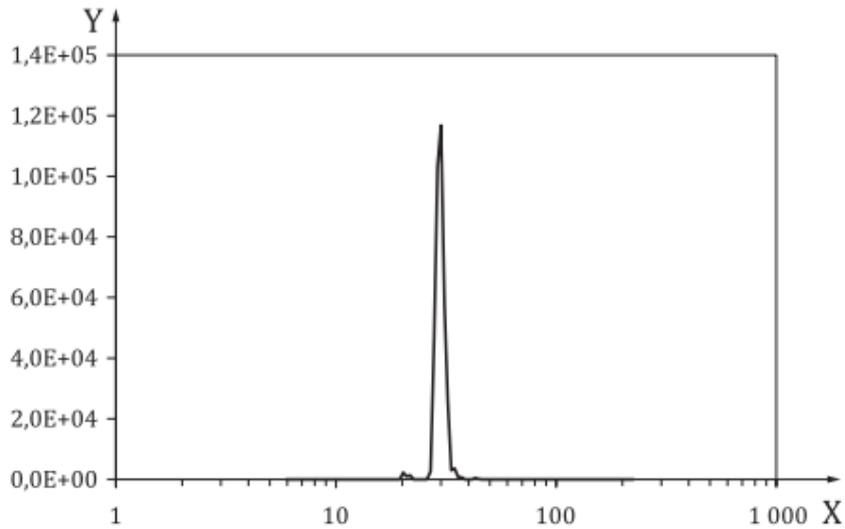
图H.1 测试设置原理图

上述部件与ISO 27891中基本一致,气溶胶发生器应是一种可雾化PSL的发生器。

H.1.3 测试步骤

按照如下步骤进行测试:

- a) 配置 DMAS 常用的测量参数，如流量、测试粒度范围、扫描速度、多电荷和扩散损失修正。如果 DMAS 的荷电调节器关闭，则打开它。
- b) 雾化 PSL 颗粒，采取适当调节措施，如利用扩散干燥器降低相对湿度。
- c) 在去除残留颗粒和 PSL 团聚颗粒时，设置 DEMC 以分级 PSL 颗粒，将 DEMC 的鞘气流与气溶胶气流流量之比设置为 7 以上。
- d) 根据基准 CPC 的气溶胶浓度，将测试气溶胶浓度设置为所需值。
- e) 基准 CPC 以 1 s 间隔记录浓度（图 H.2），运行待测 DMAS 进行粒度分布测量。



X—迁移直径（nm）；Y—粒度分布密度函数， $n_1(d) = dN/d\log d$ [cm^{-3}]

图H.2 由待测DMAS对30 nm的PSL颗粒测得的粒度分布示例

- f) 通过对 DMAS 测量的 PSL 颗粒峰值附近的粒度分布密度函数 $n_1(d) = dN/d\log d$ 积分计算出数量浓度，即：

$$N_{\text{DMAS}} = \int_{\log d_1}^{\log d_2} n_1(d) d\log d \quad (\text{H.1})$$

计算利用基准CPC获得颗粒数量浓度 $N_{\text{ref},1}$ 的测量时间平均值，该测量时间与DMAS测量数量浓度 $N_{\text{DMAS},1}$ 的持续时间一致。

- g) 利用基准 CPC 的效率 (η_{ref}) 计算 DMAS 的效率：

$$\eta_{\text{DMAS},1} = \frac{N_{\text{DMAS},1}}{N_{\text{ref},1}} \cdot \eta_{\text{ref}} \quad (\text{H.2})$$

- h) 重复四次 DMAS 和 CPC 测量（即共五次）。
- i) 计算 DMAS 的算术平均效率 $\bar{\eta}_{\text{DMAS}}$ 。利用 5 次效率 $\eta_{\text{DMAS},i}(i=1-5)$ 计算标准偏差 $s(\eta_{\text{DMAS}})$ ，则算术平均效率的标准不确定度计算如下：

$$u(\bar{\eta}_{\text{DMAS}}) = \sqrt{s^2(\eta_{\text{DMAS}})/5 + u^2(\eta_{\text{ref}})} \quad (\text{H.3})$$

- j) 计算基准 CPC 测得的颗粒浓度的方差系数 CV，即 $CV(N_{\text{ref}}) = s_r(N_{\text{ref}}) / \bar{N}_{\text{ref}}$ 。仅当 $CV(N_{\text{ref}})$ 不大于 0.1 时，测试方有效。

H.1.4 测试报告

报告中应包含以下内容：

- a) PSL 的认证粒度；
- b) 针对测试的粒度和数量浓度，基准 CPC 的检测效率 η_{ref} 和不确定度 $u(\eta_{ref})$ ；
- c) DMAS 的设置参数，如流量、粒度范围、扫描速度和校正等；
- d) DEMC 的设置参数，包含测试中的粒度分级；
- e) 基准 CPC 检测效率校准后测得的颗粒数量浓度，即 \bar{N}_{ref}/η_{ref} ；
- f) DMAS 测试中的温度和压力；
- g) 平均效率 $\bar{\eta}_{DMAS}$ 和其不确定度 $u(\bar{\eta}_{DMAS})$ ；
- h) N_{ref} 的方差系数 $CV(N_{ref})$ 。

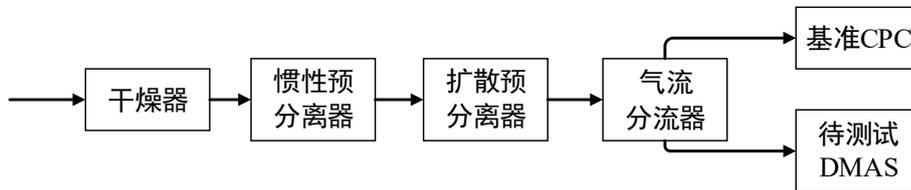
H.2 多分散气溶胶测试整体系统示例

H.2.1 概述

通过与基准CPC比较，本测试方法可用于定量评价DMAS与对多分散气溶胶颗粒数量浓度的测量精度。由于使用室内空气或环境空气作为气溶胶源，因此需要比H.1中所述PSL更长的测试时间，才可获得合理的测量不确定度。需注意本测试仅提供系统整体性能的信息。当发现DMAS的测量结果不准确时，可根据条款8中的测试和校准程序对DMAS的每个组件性能进行检查，获得数据不准确的原因，因为本附录描述的测试不会显示故障组件。本测试可被用于DMAS的现场检查。

H.2.2 测试设置

设置如图H.3所示。基准CPC在测试前应按ISO 27891进行校准。基准CPC的流量应与待测DMAS流量保持一致。



图H.3 测试设置原理图

由于多分散气溶胶的来源是室内空气或环境空气，因此首先可利用扩散干燥器干燥气溶胶，再利用惯性预分离器（撞击器或旋风分离器）确保大于DMAS设定的粒度上限的待测颗粒无法通过。扩散预分离器从多分散气溶胶中去除小颗粒。该设计应使所有小于DMAS所设定的测量下限颗粒都被移除，设计标准参考Hinds(1999)^[60]。DMAS的测量下限应参考ISO 27891，设置为大于或等于基准CPC的 $d_{min,ref}$ 。DMAS应该在与基准CPC相同的入口流量下运行，以最大程度地降低分流器的最终偏差。此外，预期的总颗粒数量浓度范围（采样室空气或环境空气的典型范围）应是已知的，并应在基准CPC校准的有效范围内。

H.2.3 测试步骤

测试步骤：

- a) 按照常规测试方式配置 DMAS，如流量、测试粒度范围、扫描速度、多电荷和扩散损失修正。开启 DMAS 荷电调节器；
- b) 验证为 DMAS 设置的粒度下限 d_{min} 是否大于或等于基准 CPC 的 $d_{min,ref}$ 。否则，需改变 DMAS 的相应设置；

- c) 验证为 DMAS 设置的粒度上限 d_{\max} 大于惯性预分离器的分离粒度。否则，需改变 DMAS 的相应设置；
- d) 基准 CPC 以 1 min 为间隔记录平均浓度 N_{ref} ，对待测 DMAS 的 k 个单独的粒度分布测量 i 运行至少 8 h；

注：当使用更稳定的多分散颗粒源时，必要的测试时间可以显著减少，例如，若使用由雾化发生器产生的 NaCl 颗粒或 PAO 液滴作为稳定的多分散颗粒源，则可缩短必要的测试时间。然而，颗粒浓度和预荷电应在 DMAS 荷电调节器的能力范围内。

- e) 检查由基准 CPC 测量的平均浓度 N_{ref} 超出有效浓度范围的量不应大于 1%，其校准方可有效。较高的百分比易导致系列整体测量无效；
- f) 在 DMAS 设置的完整粒度范围（ d_{\min} 至 d_{\max} ）内，通过对由 DMAS 测得的粒度分布密度函数 $n_i(d) = dN/d\log d$ 进行积分，计算每次测量 i 的数量浓度 $N_{\text{DMAS},i}$ 。

$$N_{\text{DMAS},i} = \int_{\log d_{\min}}^{\log d_{\max}} n_i(d) d\log d \quad (\text{H.4})$$

- g) 计算每次由基准 CPC 测得的颗粒数量浓度的平均值， $\overline{N_{\text{ref}, i}}$ ；
- h) 以 $\overline{N_{\text{ref}, i}}$ 为横坐标， $N_{\text{DMAS},i}$ 为纵坐标画出散点图；
- i) 经过原点进行线性回归分析，得到回归线的斜率和确定系数 R^2 。当 R^2 大于 0.9，测试有效。

H.2.4 测试报告

报告中应包含以下内容：

- a) 惯性预分离器和扩散预分离器在测试流量条件下的组分渗透曲线；
- b) 针对测试的数量浓度范围，基准 CPC 的坪检测效率 η_{ref} 和不确定度 $u(\eta_{\text{ref}})$ ；
- c) 基准 CPC 的 $d_{\min,\text{ref}}$ ；
- d) DMAS 的设置参数，如流量、粒度范围、扫描速度和校正等；
- e) 测试持续时间和测试期间进行的 DMAS 测量次数；
- f) 测试气溶胶来源；
- g) 基准 CPC 测得的 $\overline{N_{\text{ref}, i}}$ 中最高和最低颗粒数量浓度；
- h) DMAS 测试中的温度和压力；
- i) 线性回归分析的斜率和 R^2 。

附 录 I

(资料性)

管内层流中的扩散损失计算的不同方法的比较

1.1 概述

文献中的三组经验公式Gormley和Kennedy (1949) [gk]、Hinds (1999) [hi]和Willeke和Baron (1993) [wb]给出了相似的结果,他们量化了通过层流直管的渗透率 P_{Tube} ,即离开管子和进入管子的颗粒浓度之比。

在管内层流的情况下,三种方法都不依赖管内径,这意味着在给定的温度和压力下,扩散损失只取决于粒度、管流速和管长。

注: Von der Weiden等人(2009年) [74]描述了一个软件工具,用于量化气溶胶传输管中的颗粒损失。该软件工具可以下载用于非商业用途: <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~drewnick/PLC/>。

1.2 管内层流的颗粒渗透性的实证计算

1.2.1 Gormley 和 Kennedy (1949 年) 计算方法

Gormley和Kennedy定义了一个无量纲参数 μ_{GK} 。

$$\mu_{\text{GK}} = \frac{\pi \cdot D \cdot L_{\text{Tube}}}{q} \dots\dots\dots (I.1)$$

其中, D 为气溶胶颗粒的扩散系数。

$$D = \frac{k \cdot T \cdot S_C}{3 \cdot \pi \cdot \mu_{\text{gas}} \cdot d} \dots\dots\dots (I.2)$$

其中, L_{Tube} 为管长; q 为通过管子的体积流量。

根据参数 μ_{GK} 的值,用两个不同的公式来确定管子渗透率 P_{Tube} 。

当 $\mu_{\text{GK}} \leq 0.02$ 时,

$$P_{\text{Tube}} = 1 - 2.5638 \cdot \mu_{\text{GK}}^{2/3} + 1.2 \cdot \mu_{\text{GK}} + 0.1767 \cdot \mu_{\text{GK}}^{4/3} \dots\dots\dots (I.3)$$

当 $\mu_{\text{GK}} > 0.02$ 时,

$$P_{\text{Tube}} = 0.81905 \cdot e^{-3.6568\mu_{\text{GK}}} + 0.09753 \cdot e^{-22.305\mu_{\text{GK}}} + 0.0325 \cdot e^{-56.961\mu_{\text{GK}}} + 0.01544 \cdot e^{-107.62\mu_{\text{GK}}} \dots (I.4)$$

1.2.2 Hinds (1999) 计算方法

Hinds方法常用来计算管内层流的扩散损失,是Gormley和Kennedy公式的简化,也是基于一个无量纲参数 μ_{H} 。Hinds定义了无量纲参数 μ_{H} 。

$$\mu_{\text{H}} = \frac{\mu_{\text{GK}}}{\pi} = \frac{D \cdot L_{\text{Tube}}}{q} \dots\dots\dots (I.5)$$

根据参数 μ_{H} 的值,用两个不同的公式来确定管子的渗透率, P_{Tube} 。

当 $\mu_{\text{H}} \leq 0.007$ 时

$$P_{\text{Tube}} = 1 - 5.50 \cdot \mu_{\text{H}}^{2/3} + 3.7\mu_{\text{H}} \dots\dots\dots (I.6)$$

当 $\mu_H > 0.007$:

$$P_{\text{Tube}} = 0.819 \cdot e^{-11.5\mu_H} + 0.0975 \cdot e^{-70.1\mu_H} + 0.0325 \cdot e^{-179\mu_H} \dots\dots\dots (I.7)$$

1.2.3 Willeke 和 Baron (1993) 计算方法

Willeke和Baron的渗透率公式（公式（I.8））可基于无量纲参数 μ_{GK} （公式I.1）和经验性的舍伍德数（Sherwood Number, Sh）（公式（I.9））计算：

$$P_{\text{Tube}} = \exp(-\mu_{GK} \cdot Sh) \dots\dots\dots (I.8)$$

$$Sh = 3.66 + \frac{0.0688 \cdot \chi}{L_{\text{Tube}} \cdot \left(1 + 0.04 \cdot \left(\frac{\chi}{L_{\text{Tube}}} \right)^{2/3} \right)} \dots\dots\dots (I.9)$$

$$\text{当 } \chi = d_{\text{Tube}} \cdot Re \cdot Sc \dots\dots\dots (I.10)$$

利用管流的雷诺数 Re 和施密特数 Sc ，可得公式I.10：

$$\chi = \frac{4 \cdot q L_{\text{Tube}}}{\pi \cdot D L_{\text{Tube}}} = \frac{4 \cdot L_{\text{Tube}}}{\mu_{GK}} \dots\dots\dots (I.11)$$

1.3 不同经验公式的比较

表I.1比较了Gormley和Kennedy(P_{GK})、Hinds P_H 和Willeke和Baron(P_{WB})的方法所得到的渗透率。在两种流速和三种管长的条件下，计算了10 nm的颗粒粒度的渗透率值。所有选择的值都是DMAS组件的常规值。相对较小的相对差异 Δ 表明三种方法都可以用来计算DMAS中的扩散损失。

表I.1 在21.3°C和98.2 KPa的管内层流中粒度为10 nm的颗粒的渗透率的不同经验公式比较

$L_{\text{Tube}}(\text{m})$	$q=0.3\text{L}/\text{min}$					$q=1.5\text{L}/\text{min}$				
	P_{GK}	P_H	$\Delta(\%)$	P_{WB}	$\Delta(\%)$	P_{GK}	P_H	$\Delta(\%)$	P_{WB}	$\Delta(\%)$
0.1	0.946	0.945	-0.02	0.940	-0.61	0.981	0.981	0.00	0.978	-0.24
1	0.772	0.771	-0.07	0.768	-0.45	0.916	0.915	-0.04	0.908	-0.77
10	0.232	0.231	-0.14	0.226	-2.32	0.658	0.658	-0.04	0.657	-0.10

1.4 等效管长

为简化DMAS中的扩散损失校正，除管子以外部件（如预分离器、荷电调节器或DEMC及其入口和出口部分）的损失可以用等效长度 L_{eq} 代替公式（I.1）、（I.5）、（I.9）和（I.11）中的管长 L_{Tube} 。如有参考资料的话，可从其查阅DMAS组件的等效长度（例如Wiedensohler等人（2012）^[67]）；否则，它们应通过在组件的常规流速下测量已知粒度（推荐 $d \leq 30\text{nm}$ ）的颗粒损失的实验来确定。

1.5 DMAS 的总颗粒损失

DMAS是由组件（预分离器、荷电调节器、DEMC、颗粒检测器等）和连接管组合而成的，因此在计算时，须考虑多阶段的颗粒损失。

如果从一个阶段到下一个阶段的层流不受干扰，且两个阶段的流速相等，则应将这些阶段 i ($i=j \sim k$)的（等效）长度 $L_{eq,i}$ 相加，以计算 $\mu_{GK,j-k}$ 。

$$L_{eq,j-k} = \sum_{i=j}^k L_{eq,i} \dots\dots\dots (I.12)$$

$$\mu_{GK,j-k} = \frac{\pi \cdot D \cdot L_{eq,j-k}}{q} \dots\dots\dots (I.13)$$

然后，将 $\mu_{GK,j-k}$ 代入公式 (I.3) 和 (I.4) 或 (I.6) 和 (I.7) 计算渗透率 P_{j-k} 。如果用公式 (I.8) 至 (I.11) (Willeke和Baron) 来计算渗透率，则 $\mu_{GK,j-k}$ 和 $L_{eq,j-k}$ 都用来计算 $P_{Tube,j-k}$ 。

无论是流速从一个阶段到另一个阶段发生变化，还是气溶胶在一个新阶段开始时重新混合，那么 $\mu_{GK,i}$ 和 $P_{Tube,i}$ 都应从这一点开始分别计算。

总渗透率 P_{DMAS} 是以所有阶段的渗透率 $P_{Tube,i}$ ($i=1\sim n$)的乘积计算的。

$$P_{DMAS} = \prod_{i=1}^n P_{TUBE,i} \dots\dots\dots (I.14)$$

DMAS中的整体扩散损失 Λ_{DMAS} 为：

$$\Lambda_{DMAS} = 1 - P_{DMAS} \dots\dots\dots (I.15)$$

1.6 计算示例

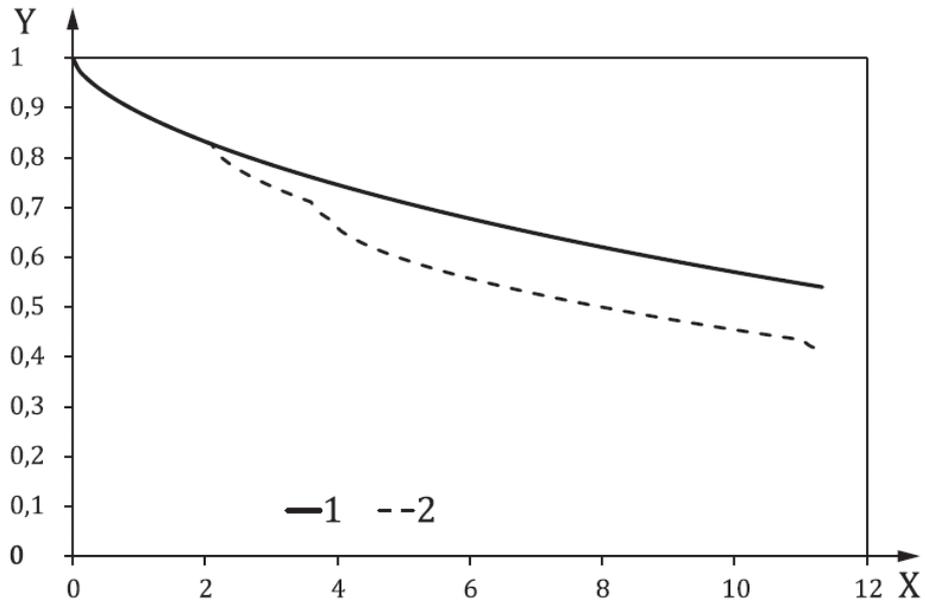
图I.1显示了DMAS中颗粒损失的计算结果的示例。为了说明重新混合对通过DMAS渗透率的影响，图中显示了两种极端情况：

- a) 假定 DMAS 的各阶段间无气溶胶重新混合（所有部分的等效长度 $L_{eq,i}$ 相加）的 P_{DMAS} 计算。
- b) 假定气溶胶在 DMAS 的所有阶段间重新混合，计算出的 P_{DMAS} （分别计算出通过每个阶段的渗透率 $P_{tube,i}$ ）。

表I.2列出了用于示例计算的参数。

表I.2 用于计算图I.1所示的通过DMAS的颗粒渗透率的参数

参数	具体	数值	单位
长度 L_{eq}	预分离器	2.1	m
	带入口的荷电调节器	1.5	m
	连接DEMC入口的管道	0.33	m
	DEMC	7.1	m
	连接CPC的管道	0.3	m
流速 q	适用于所有阶段	1	l/min
温度	鞘气流	21.3	°C
压力	鞘气流	98.2	kPa
粒度		10	nm



X—累计管长（米），Y—渗透率（-）；1—无再混合，2—再混合

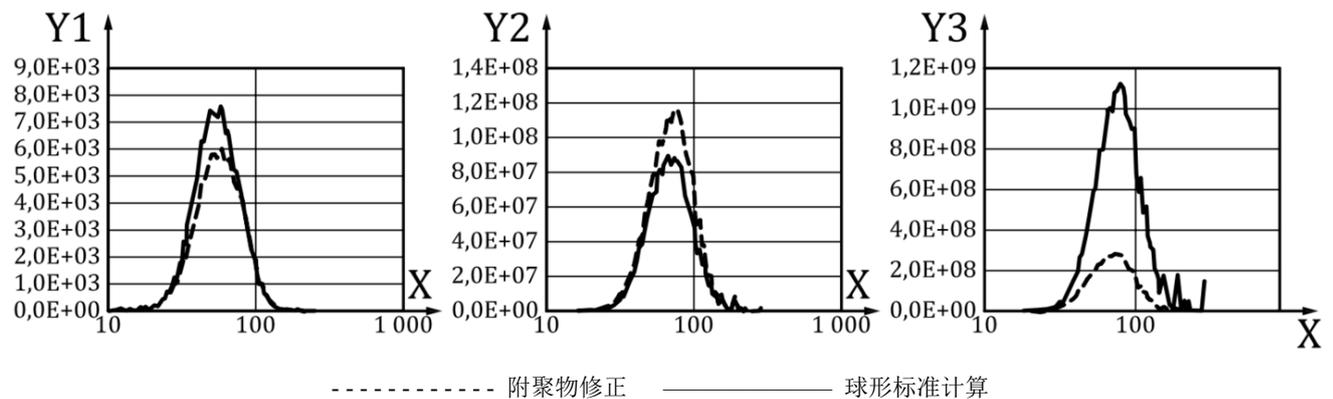
图 I.1 系统参数如表 I.2 所示，通过 DMAS 颗粒渗透率的计算示例

附录 J
(资料性)
非球形颗粒影响的修正

在DEMC中，颗粒根据其电迁移率进行分类。对于球形颗粒，5.1中的公式(1)和(2)足以将颗粒的电迁移率与其直径相关联。对非球形颗粒，引入迁移率当量直径可以克服复杂的问题，否则需要对公式(1)和(2)进行修正。

但是，如果在DMAS中使用DEMC测量粒度分布，则必需了解粒度相关的电荷分布函数。经常使用的近似值(参阅A.4.2.3)严格来说仅对球形颗粒有效。若非球形颗粒具有紧凑、不规则的形状，则可在可接受的不确定性下使用。若用于测量针状颗粒或松散的附聚物的粒度则需要修正。

Lall等人(2006a&b)^{[62],[63]}描述了一种可通过DMAS修正粒度分布测量的方法，其分形维数 $D_f \leq 2$ ，且具有超过10个已知直径(几乎)相等的初级颗粒附聚物。图J.1说明了这种修正的效果。尽管由于不同的附聚物荷电行为改变了颗粒数分布，但计算出的表面积和体积(或质量)分布变化则是由于其与球体相比具有不同的附聚物几何形状。



注：主要粒度15 nm，附聚方向：平行于电场。

X——迁移率直径 d [nm]；Y1——数量浓度 $dN/d\log d$ [cm^{-3}]；

Y2——表面积浓度 $dA/d\log d$ [$\text{nm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$]；Y3——体积浓度 $dV/d\log d$ [$\text{nm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$]

图 J.1 基于球体标准计算的附聚物分布函数(数量、表面积和体积)与基于Lall等人模型分布比较(2006)

如Wen等人(1984)^[66]，Eggersdorfer和Pratsinis(2012)^[57]和Fissan等(2013)^[58]，关于颗粒形状的进一步讨论会影响颗粒电荷分布及使用DMAS进行粒度分布测量。

参 考 文 献

- [1] ISO 9276-1:1998, Representation of results of particle size analysis — Part 1: Graphical representation.
- [2] ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995).
- [3] ADACHI, M., DAVID, F.J. and PUI, D.Y.H. (1992). High-efficiency unipolar aerosol charger using a radioactive alpha source. *J. Aerosol Sci.*, 23, pp. 123-137.
- [4] ADACHI, M., KOUSSAKA, Y. and OKUYAMA, K. (1985). Unipolar and bipolar diffusion charging of ultrafine aerosol particles. *J. Aerosol Sci.*, 16, pp. 109-123.
- [5] ALLEN, M.D. and RAABE, O.G. (1982). Re-evaluation of Millikan's oil drop data for the motion of small particles in air. *J. Aerosol Sci.* 13, pp. 537-547.
- [6] ALLEN, M.D. and RAABE, O.G. (1985). Slip correction measurements of spherical solid aerosol particles in an improved Millikan apparatus. *Aerosol Sci. Technol.*, 4, pp. 269-286.
- [7] BISKOS, G. (2004). Theoretical and Experimental Investigation of the Differential Mobility Spectrometer. Dissertation, University of Cambridge, Cambridge.
- [8] BRICARD, J., (1965). *Problems of Atmospheric and Space Electricity*, Elsevier, Amsterdam, pp. 82-117.
- [9] BÜSCHER, P., SCHMIDT-OTT, A. and WIEDENSOHLER, A. (1994). Performance of a unipolar “square wave” diffusion charger with variable Nt -product, *J. Aerosol Sci.*, 25, pp. 651-664.
- [10] CHAPMAN, S. and COWLING, T.G. (1970). *The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [11] CHEN, D.-R. and PUI D.Y.H. (1999). A High Efficiency, High Throughput Unipolar Aerosol Charger for Nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.*, 1, pp. 115-126.
- [12] COLLINS, D.R., COCKER, D.R., FLAGAN, R.C. and SEINFELD, J.H. (2004). The Scanning DMA Transfer Function. *Aerosol Sci. Technol.*, 38, pp. 833-850.
- [13] CUNNINGHAM, E. (1910). On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Fluid Medium. *Proc. Roy. Soc., London*, A83, pp. 357-365.
- [14] DAVIES, C.N., (1945). Definitive equations for the fluid resistance of spheres. *Proc. Phys. Soc., London*, 57, Pt. 4, pp. 259-270.
- [15] DEMARCUS, W. and THOMAS, J.W. (1952). *Theory of a Diffusion Battery*, ORNL-1413, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, p. 26.
- [16] DONNELLY, M.K. and MULHOLLAND, G.W. (2003). Particle size measurements for spheres with diameters of 50 nm to 400 nm. NISTIR 6935, Building and Fire Research Laboratory; National Institute of Standards and Technology; Gaithersburg, Maryland.
- [17] EINSTEIN, A. (1905). Motion of suspended particles from kinetic theory. *Ann. der Phys.*, 17, pp. 549-560.
- [18] FUCHS, N.A. (1947). On the charging of particles in atmospheric aerosols. *Izvestiia Akademii Nauk SSSR. Serii Geograficheskai i Geofizicheskai*, 11, pp. 341-348 (In Russian) Licensed by SAC to TC24SC4.
- [19] FUCHS, N.A. (1963). On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. *Geofis. Pura Appl.*, 56, pp. 185-193.

- [20] FUCHS, N.A. (1964). *The Mechanics of Aerosols*, Pergamon Press, Oxford.
- [21] FUCHS, N.A. and Sutugin, A.G. (1970). *Highly Dispersed Aerosol*, Ann Arbor Science, Ann Arbor
- [22] GENTRY, J. and BROCK, J.R. (1967). Unipolar Diffusion Charging of Small Aerosol Particles. *J. Chemical Physics*, 47(1), pp. 64-69.
- [23] GUM Workbench (2005). The “GUM Workbench” program is used to analyse the uncertainty of physical measurements and calibrations. The analysis and computations follow the rules of the “ISO guide to the expression of uncertainty in measurement”, www.gum.dk.
- [24] GUNN, R. (1956). The hyperelectrification of raindrops by atmospheric electric fields. *J. Meteor.*, 13, pp.283-288.
- [25] HAGWOOD, C., SIVATHANU, Y. and MULHOLLAND, G. (1999). The DMA transfer function with Brownian motion: a trajectory/Monte-Carlo approach. *Aerosol Sci. Technol.*, 30, pp. 40–61.
- [26] HEWITT, G.W. (1957). The charging of small particles for electrostatic precipitation. *Transactions American Institute of Electrical Engineers*, 76, pp. 300-306.
- [27] HOPPEL, W.A. (1978). Determination of the aerosol size distribution from the mobility distribution of the charged fraction of aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 9, pp. 41-54.
- [28] HOPPEL, W.A. and FRICK, G.M. (1986). Ion-aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar environment. *Aerosol Sci. Technol.*, 5, pp. 1-21.
- [29] HOPPEL, W.A. and FRICK, G.M. (1990). The nonequilibrium character of the aerosol charge distributions produced by neutralizers. *Aerosol Sci. Technol.*, 12, pp. 471-496.
- [30] HUSSIN, A., SCHEIBEL, H.G., BECKER, K.H. and PORSTENDÖRFER, J. (1983) Bipolar diffusion charging of aerosol particles—I: Experimental results within the diameter range 4–30 nm, *J. Aerosol Sci.*, 14, pp. 671-677.
- [31] HUTCHINS, D.K., HARPER, M.H. and FELDER, R.L. (1995). Slip Correction Measurements for Solid Spherical Particles by Modulated Dynamic Light Scattering. *Aerosol Sci. Tech.* 22, pp. 202-218.
- [32] KENNARD, E.H. (1938). *Kinetic Theory of Gases*, McGraw–Hill, New York, p. 483.
- [33] KIM, J.H., MULHOLLAND, G.W., KUKUCK S.R. and PUI, D.Y.H. (2005). Slip Correction Measurements of Certified PSL Nanoparticles Using a Nanometer Differential Mobility Analyzer (Nano-DMA) for Knudsen Number From 0.5 to 83. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 110, pp. 31-54.
- [34] KNUDSEN, M. and WEBER, S. (1911). Luftwiderstand gegen die langsame Bewegung kleiner Kugeln. *Ann. d. Phys.* 36, pp. 981-994.
- [35] KNUTSON, E.O. (1976). Extended electrical mobility method for measuring aerosol particle size and concentration. *Fine Particles*, edited by B.Y.H. Liu, pp. 739-762, Academic Press, New York.
- [36] KNUTSON, E.O. and WHITBY, K.T. (1975). Accurate Measurement of Aerosol Electric Mobility Moments. *J. Aerosol Sci.*, 6, pp. 453-460.
- [37] LIU, B.Y.H., WHITBY, K.T. and YU, H.H.S. (1967). Electrostatic aerosol sampler for light and electron microscopy. *Rev. of Sci. Instruments*, 38, pp. 100-102.
- [38] MARLOW, W.H. and BROCK, J.R. (1975). Unipolar charging of small aerosol particles. *J. Colloid and Interface Sci.*, 50(1), pp. 32-38.
- [39] MEDVED, A., DORMAN, F., KAUFMAN, S.L. and PÖCHER A. (2000). A new corona-based charger for aerosol particles, *J. Aerosol Sci.*, 31, pp. S616-S617.
- [40] MILLIKAN, R.A. (1910). The isolation of an ion, a precision measurement of its charge, and the correction of Stoke’s law. *Science* 32, pp. 436-448.
- [41] MILLIKAN, R.A. (1923). The general law of fall of a small spherical body through a gas and its bearing upon the nature of molecular reflection from surfaces. *Phys. Rev.* 22, pp. 1-23.

- [42] MULHOLLAND, G.W., DONNELLY, M.K., HAGWOOD, C., KUKUCK, S.R., HACKLEY, V.A. and PUI, D.Y.H.,(2006). Measurement of 100 nm and 60 nm particle standards by differential mobility analysis. *J. Res.Natl. Inst. Stand. Technol.*, 111, pp. 257-312.
- [43] PORSTENDÖRFER, J., HUSSIN, G., SCHEIBEL, H.G. and BECKER, K.H. (1983). Bipolar diffusion charging of aerosol particles. *J. Aerosol Sci.*, 14, pp. 127-133.
- [44] PUI, D.Y.H. (1976). Experimental Study of Diffusion Charging of Aerosols. Ph.D. thesis, Mechanical Engineering Department, University of Minnesota, Minneapolis.
- [45] PUI, D.Y.H., Fruin, S. and McMurry, P.H. (1988). Unipolar diffusion charging of ultrafine aerosols. *Aerosol Sci. Technol.*, 8(2), pp. 173-187.
- [46] RADER, D.J. (1990). Momentum slip correction factor for small particles in nine common gases. *J. Aerosol Sci.*, 21, pp. 161-168.
- [47] REIF, A.E. (1958). In: *Aviation Medicine Selected Reviews*, C.S. White, W.R. Lovelace II and F.G.Hirsch, eds., Pergamon Press, Oxford, pp. 168-244.
- [48] REISCHL, G.P., MÄKELÄ, J.M., KARCH, R. and NECID, J. (1996). Bipolar charging of ultrafine particles in the size range below 10 nm. *J. Aerosol Sci.*, 27(6), pp. 931-949.
- [49] STOLZENBURG, M.R. (1988). An ultrafine aerosol size distribution measuring system. Ph.D. thesis, University of Minnesota, Minneapolis, MN.
- [50] WIEDENSOHLER, A. (1988). An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron range. *J. Aerosol Sci.*, 19(3), pp. 387-389.
- [51] WIEDENSOHLER, A. and FISSAN, H.J. (1991). Bipolar charge distribution of aerosol particles in high purity argon and nitrogen. *Aerosol Sci. Technol.*, 14, pp. 358-364.
- [52] WIEDENSOHLER, A., LÜTKEMEIER, E., FELDPAUSCH, M. and HELSPER, C. (1986). Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions. *J. Aerosol Sci.*, 17, pp. 413-416.
- [53] DAHNEKE, B. (1973). Slip correction factors for nonspherical bodies — Introduction and continuum flow. *J. Aerosol Sci.*, 4, pp. 139-145.
- [54] MATTAUCH, J. (1925). An experimental announcement on the resistance principle of small spheres in gases. *Zeitschrift für Physik*, 32, May-June 1925, pp. 439-472.
- [55] SCHMIDT, K.H. (1959). Untersuchungen an Schwebstoffteilchen im Temperaturfeld. *Z. Naturforsch.*, 14a, pp. 870-881.
- [56] Stolzenburg M. R., McMurry P. H. (2018). Accuracy of recovered moments for narrow mobility distributions obtained with commonly used inversion algorithms for mobility size spectrometers. *Aerosol Sci. Technol.*, 52:614-625.
- [57] Eggersdorfer M. L., Pratsinis S. E. (2012). The structure of agglomerates consisting of polydisperse particles. *J. Aerosol Sci.* 46, pp. 347-353.
- [58] Fissan H., Kaminski H., Asbach C., Pui D., Wang J. (2013). Rationale for data evaluation of the size distribution measurements of agglomerates and aggregates in gases with extended SMPS technology. *Aerosol and Air Quality Research*, 13, pp. 1393-1403.
- [59] Gormley P. G., Kennedy M. (1949). Diffusion from a Stream Flowing Through a Cylindrical Tube, *Proc. Royal Irish Acad.*, 52, pp. 163–16.
- [60] Hinds W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd edition, Wiley.
- [61] Kousaka Y., Okuyama K., Adachi M., Mimura T. (1986). Effect of Brownian diffusion on electrical classification of ultrafine aerosol particles in differential mobility analyzer. *J. Chem. Eng. Jpn.* 19, pp. 401-407.

[62] Lall A. A., Friedlander S. K. (2006 a). On-line Measurement of Ultrafine Aggregate Surface Area and Volume Distributions by Electrical Mobility Analysis: I. Theoretical Analysis. *J. Aerosol Sci.* 37, pp. 260-271.

[63] Lall A. A., Seipenbusch M., Rong W., Friedlander S. K. (2006 b). On-line Measurement of Ultrafine Aggregate Surface Area and Volume Distributions by Electrical Mobility Analysis: II. Comparison of Theory and Measurements. *J. Aerosol Sci.* 37, pp. 272-282.

[64] Stolzenburg M. R., McMurry P. H. (2008). Equations governing single and tandem DMA configurations and a new lognormal approximation to the transfer function. *Aerosol Sci. Technol.* 42, pp. 421-432.

[65] Tigges L., Wiedensohler A., Weinhold K., Gandhi J., Schmid H.-J. (2015). Bipolar charge distribution of a soft X-ray diffusion charger. *J. Aerosol Sci.* 90, pp. 77-86.

[66] Wen H. Y., Reischl G. P., Kasper G. (1984). Bipolar diffusion charging of fibrous aerosol particles—I. Charging theory. *J. Aerosol Sci.*, 15, pp. 89-101.

[67] Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjåraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Gruning, C., Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn, H.-G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Löschau, G. and Bastian, S. (2012). Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmos. Meas. Tech.*, 5, pp. 657–685.

[68] Willeke K., Baron P.A. (1993). *Aerosol Measurement*, Van Nostrand Reinhold.

[69] Fernandez de la Mora J., de Juan L., Eichler T., Rosell J. (1998). Differential Mobility Analysis of Molecular Ions and Nanometer Particles, *Trends in Anal. Chem.*, 17, pp. 328–339.

[70] Ku B. K., de la Mora J. F. (2009). Relation between Electrical Mobility, Mass, and Size for Nanodrops 1–6.5 nm in Diameter in Air. *Aerosol Science and Technology*, 43, pp. 241–249.

[71] Tammet H. (1995). Size and mobility of nanometer particles, clusters and ions, *Journal of Aerosol Science*, 26, pp. 459–475.

[72] Tammet H. (2012). The Function-Updated Millikan Model: A Tool for Nanometer Particle Size Mobility Conversions. *Aerosol Science and Technology*, 46, pp. i–iv.

[73] Tröstl J., Tritscher T., Bischof O. F., Horn H.-G., Krinke T., Baltensperger U., Gysel M. (2015). Fast and precise measurement in the sub-20 nm size range using a Scanning Mobility Particle Sizer. *Journal of Aerosol Science*, 87, pp 75-87.

[74] Van der Weiden S.-L., Drewnick E., Borrmann S. (2009). Particle Loss Calculator – a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems. *Atmos. Meas. Tech.*, 2, pp. 479-494.

[75] Wiedensohler A., Wiesner A., Weinhold K., Birmili W., Hermann M., Merkel M., Müller T., Pfeifer S., Schmidt A., Tuch T., Velarde F., Quincey P., Seeger S., Nowak A. (2018). Mobility Particle Size Spectrometers: Calibration Procedures and Measurement Uncertainties. *Aerosol Sci. Technol.*, 52:146-164.

[76] Davison S. W., Gentry J. W. (1985). Differences in Diffusion Charging of Dielectric and Conducting Ultrafine Aerosols. *Aerosol Sci. Technol.* 4:157-163.

[77] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

[78] ISO 2919, Radiological protection — Sealed radioactive sources — General requirements and classification.

[79] ISO 17034, General requirements for the competence of reference material producers.

[80] Lee H.M., Kim C.S., Shimada M., Okuyama K. (2005). Bipolar diffusion charging for aerosol nanoparticle measurement using a soft X-ray charger. *J. Aerosol. Sci.*, 36:813-829.

[81] Stommel Y.G., Riebel U. (2005). A corona-discharge-based aerosol neutralizer designed for use with the SMPS-system. *J. Electrostatics*, 63:917–921.

[82] Adachi M., Pui D.Y.H., Liu B.Y.H. (1993). Aerosol Charge Neutralization by a Corona Ionizer. *Aerosol Sci. Technol.*, 18, 48-58.

[83] Kwon S.B., Fujimoto T., Kuga Y., Sakurai H., Seto T. (2005). Characteristics of Aerosol Charge Distribution by Surface-Discharge Microplasma Aerosol Charger (SMAC). *Aerosol Sci. Technol.*, 39: 987-1001.

[84] Kwon S.B., Sakurai H., Seto T. (2007). Unipolar charging of nanoparticles by the Surface discharge Microplasma Aerosol Charger (SMAC). *J. Nanoparticle Res.*, 9:621–630.

[85] Chen X., McMurry P. H., Jiang J. (2018). Stationary characteristics in bipolar diffusion charging of aerosols: Improving the performance of electrical mobility size spectrometers. *Aerosol Sci. Technol.*, 52:809-813.

[86] European Metrology Research Project ENV02 - Emerging requirements for measuring pollutants from automotive exhaust emissions. The relevant documents, EMRP ENV02 WP1 D1.1.1 and its Supplement can be found at <https://www.ptb.de/emrp/partemission-publications.html>.

[87] ISO 27891:2015, Aerosol particle number concentration — Calibration of condensation particle counters.