DOI:10.13671/j.hjkxxb.2019.0112
李彪,周家成,刘芊芊, 等.2019.纳米吸湿性串联差分迁移率分析仪的建立与性能评估[J].环境科学学报,39(9):2903-2910
Li B, Zhou J C, Liu Q Q, *et al*. 2019.Design and characterization of a nano-hygroscopic tandem differential mobility analyzer (nano-HTDMA)[J].Acta Scientiae Circumstantiae,39(9):2903-2910

纳米吸湿性串联差分迁移率分析仪的建立与性能评估

李彪[1,2],周家成[1,2],刘芊芊[1,3],胡长进[1,2,*],赵卫雄[1,2],刘强[2,4],张为俊[1,2,3]

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学实验室, 合肥 230031
2. 中国科学技术大学研究生院, 合肥 230026
3. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230026
4. 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气光学重点实验室, 合肥 230031

摘要:对新生态细粒子(粒径≤30 nm)的吸湿性测量是了解其物化特性,进而深入认识其生成机制及其环境与气候效应的重要手段之一.然而,目前无论是实验室研究还是外场观测都缺乏相应的仪器设备.本文基于商用纳米差分迁移率分析仪(Nano-DMA),设计搭建了一套纳米吸湿性串联差分迁移率分析仪(Nano-HTDMA),开展了系列性能测试,并结合理论模型对该系统进行了评估.对于粒径小于 30 nm 的纳米气溶胶颗粒的初步测试表明,该装置在室温条件下,加湿范围在相对湿度(RH)20%~90%之间可控,波动范围为±0.5%;并测量了(20±2) nm 聚苯乙烯乳胶(PSL)小球在 85%相对湿度条件下的吸湿增长因子(g),获得该系统的校准因子为 0.007.同时,针对 20 nm 的硫酸铵和氯化钠气溶胶粒子的吸湿增长进行了测量,与引入形状因子 χ 后的理论模型进行了分析与对比;并针对不同粒径(15、20、30 nm)的硫酸铵、氯化钠的吸湿增长开展了研究,讨论了粒径对纳米颗粒物 g 因子、潮解点(DRH)的影响.系列测试结果都表明,不同条件下的实验研究结果与理论模型值都呈现出较好的一致性,证明了该系统的可靠性、稳定性与适用性,有望用于新生态气溶胶粒子的实验室与场地物化特性研究.

关键词:nano-HTDMA; 纳米颗粒物; g 因子; 形状因子; 粒径效应

文章编号:0253-2468(2019)09-2903-08　　**中图分类号**:X513　　**文献标识码**:A

Design and characterization of a nano-hygroscopic tandem differential mobility analyzer (nano-HTDMA)

LI Biao[1,2], ZHOU Jiacheng[1,2], LIU Qianqian[1,3], HU Changjin[1,2,*], ZHAO Weixiong[1,2], LIU Qiang[2,4], ZHANG Weijun[1,2,3]

1. Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031
2. Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026
3. School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026
4. Key Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031

Abstract: To learn the physical and chemical information through measurements of hygroscopicity of the newly formed fine particles (with the diameter less than 30 nm) is pivotal to understand their atmospheric and climate effects. According to the lack of proper commercial tools, a nano-hygroscopic tandem differential mobility analyzer (nano-HTDMA) has been designed and developed. To validate its applicability on the studies of hygroscopicity of fine aerosol particles, a series of characterization and evaluation experiments have been performed, which consist of ①the control of relative humidity (RH) when humidify the particles at room temperature, ②the measurement of the correction factor of the system, ③the evaluation of shape factor χ on hygroscopic growth factor(g), and ④the evaluation of nanosize effect on g of aerosol particles. Theoretical work based on a model including the Kelvin effect and a size-dependent shape factor has also been performed and discussed. The good agreement between the experimental results and the modeling results validates the applicability of the home-made nano-HTDMA in the future study on hygroscopicity measurements of fine particles in the laboratory as well as in the field.

Keywords: nano-HTDMA; nano particle; hygroscopic growth factor g; shape factor χ; size effect

收稿日期:2019-02-01　　**修回日期**:2019-03-09　　**录用日期**:2019-03-09
基金项目: 国家重点研发计划(No.2017YFC0209506,2017YFC0209401);国家自然科学基金(No.41575126,U1532143)
作者简介: 李彪(1990—),男,E-mail:leng@ mail.ustc.edu.cn; *责任作者,E-mail:hucj@ aiofm.ac.cn

1 引言(Introduction)

大气气溶胶是指悬浮在大气中的空气动力学直径为 0.001 ~ 100 μm 的液体、固体微粒体系(Seinfeld *et al.*,2006;唐孝炎等,2006). 吸湿性是气溶胶的主要性质之一,是指气溶胶在周围环境相对湿度(RH)增加时的吸水能力,与粒径、化学成分等有关(Gasparini *et al.*,2004). 为了评估气溶胶粒子对环境、气候和健康的影响,必须知道它们在不同大气 RH 条件下的吸湿特性(Cappa *et al.*,2012; Hakala *et al.*,2016). 然而迄今为止,虽然对于粒径大于 100 nm 的纯无机盐或一定程度盐混合物的吸湿性已经开展了较为广泛的研究(Swietlicki *et al.*,2008;刘新罡等,2010;王轩等,2010),然而针对核模态细粒子(特别是粒径小于 30 nm)的研究仍相对匮乏. 近年来的研究表明,这些核模态细粒子,无论是在大陆边界层、污染城市区域、工业烟羽,还是在对流云或潮间带,都被广泛观测到(Kulmala *et al.*,2004).这些广泛存在的高浓度的核模态细粒子,一方面可能会影响云凝结核(CCN)的浓度,进而影响云的光学特性,最终影响地球辐射平衡;另一方面也可能影响气溶胶的粒径分布,从而影响气溶胶的直接辐射效应. 因此,要想深入认识核模态细粒子在环境大气中的重要角色,对它们的吸湿性开展相关研究是必要的前提与基础.

根据探测的物理性质不同,研究气溶胶的吸湿性也具有多种不同的方法. 而这其中,吸湿性串联差分迁移率分析仪(HTDMA)由于能实时获得纳米颗粒物的吸湿性数据,并且具有较高的测量精度,因此,成为最广泛采用的方法之一. 国内外不同的研究团队都陆续建立了自己的 HTDMA 系统并开展了相关研究(Liu *et al.*,1978;Swietlicki *et al.*,2008; Ye *et al.*,2009;王轩等, 2011;Shi *et al.*,2012;郑晓宏等, 2012;Tan *et al.*,2013;Wu *et al.*,2013). 但所建立的系统及开展的研究主要针对的是积聚模态(粒径为 0.05 ~ 2 μm) (Whitby,1978; 唐孝炎等, 2006)的气溶胶粒子,对于核模态的细粒子却较少涉猎. 随着研究的不断深入,人们发现小粒径气溶胶粒子的吸湿性表现出与大粒径气溶胶粒子不同的演化特征. 例如,Hämeri 等(2000;2001)利用自行设计的 Nano-HTDMA 对粒径小于 50 nm 的硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)和氯化钠(NaCl)(大气中常见的无机纳米颗粒物)的吸湿性展开了系统性的研究,发现与大粒径的气溶胶相比,小粒径的气溶胶粒子的 g 因子会随着粒径的减小而减小,并且粒径对其潮解点(DRH)也有影响. 此外,他们还发现氯化钠 g 因子的测量值与理论值偏差较大.而 Biskos 等(2006a; 2006b; 2006c)的系列研究表明,对于非球体纳米颗粒物,计算它们的 g 因子时必须要考虑开尔文效应并引入尺寸相关形状因子. 最近 Giamarelou 等(2018)利用 Nano-HTDMA 系统测量了 8~60 nm 卤化钾粒子的 g 因子,再次拓展了人们对无机纳米颗粒吸湿性质的认识. 更为重要的是,通过测量纳米颗粒物的 g 因子,还可以间接得到粒子的化学组成,进而深入认识大气气溶胶初始成核机制(Sakurai *et al.*,2005;Kim *et al.*, 2016). 最近的模型研究表明,即使在污染的大气边界层中也存在着成核事件(Chen *et al.*,2012). 而近年来在中国的外场研究也发现了大量的成核事件,并且进一步的研究表明与灰霾的形成有重要的关系(Guo *et al.*,2014; Yao *et al.*,2018).

鉴于核模态气溶胶粒子在大气环境与气候中的重要角色,大力开展对核模态细粒子的吸湿性研究对理解灰霾的形成机制及对国家相关污染减控政策的制定具有重要的科学意义与潜在的应用价值. 但与之对应的是,目前国内对粒径小于 30 nm 的颗粒物的吸湿性研究还相当匮乏. 由于 RH 是影响气溶胶粒径准确测量的最大误差来源之一,已有的商品化的集成静电分级器受限于其固有的一体化设计,造成其难以适应外场中对超细粒径(d_p<30 nm)的粒子进行长时间高湿度加湿的要求,因此,国际上只有少数几个研究团队搭建了自己的 Nano-HTDMA (Sakurai *et al.*, 2005; Smith *et al.*, 2010; Zhang *et al.*,2012),还没有商品化的产品,而国内还未见有 Nano-HTDMA 研制的相关报道. 因此,本研究在商业化的 Nano-DMA 系统的基础上,设计搭建了一套纳米吸湿性串联差分迁移率分析仪,并完成相关控制程序及采集分析程序的编写.在此基础上,针对 30 nm 以下的气溶胶细粒子开展系列测试与验证研究,并利用理论模型对实验结果进行评估.

2 实验装置与理论模型(Experimental set up and modeling)

2.1 纳米吸湿性串联差分迁移率分析仪

本工作搭建的纳米吸湿性串联差分迁移率分析仪基本框架如图 1 所示.主要包括 3 个功能模块:①单分散系气溶胶粒子的选取系统;②加湿系统;③加湿后粒径分布测量系统.

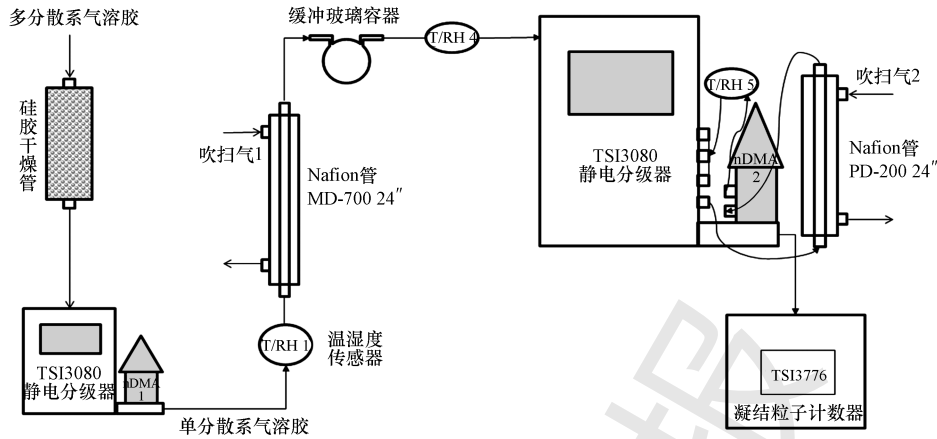


图 1　纳米吸湿性串联差分迁移率分析仪装置框架示意图(nDMA:纳米差分电迁移率分析仪; T/RH:温湿度传感器)

Fig.1　Schematic diagram of the nano- hygroscopic tandem differential mobility analyzer(nDMA: nano differential mobility analyzer; T/RH: Sensor of temperature and relative humidity)

2.1.1　*单分散系气溶胶粒子的选取*　多分散系的待测气溶胶粒子首先经过硅胶干燥管进行干燥,RH 下降到 10%以下;然后经过静电分级器(TSI 3080)、第一级差分迁移率分析仪(DMA1, Differential Mobility Analyzer, TSI 3085)选出单分散系的气溶胶.由于通过 DMA1 的样气是经过干燥的,所以 DMA1 中的鞘气与其置换一段时间后,RH 可以下降到 15%左右.随后经过温湿度传感器(Rotronic HC2-C05,图 1 中 T/RH1)测量单分散系气溶胶的温度(T)和 RH,精度分别为±0.1 ℃和±1.5%.

2.1.2　*加湿系统*　加湿系统主要包括 3 个部分:①湿气发生装置;②样气加湿部分;③加湿后粒径测量系统中 DMA2 鞘气的加湿部分.

湿气发生装置的基本结构如图 2 所示. 首先,将零空气发生器产生的零空气(RH<5%)分成两路,分别用于制备加湿样气和加湿 DMA2 鞘气的 Nafion 管的吹扫气,这样可以实现对两路吹扫气的独立控制. 然后每一路再各分成两路,其中一路保持干燥(称为干气),另一路经过加湿管(PERMA PURE FC-125 7″)将相对湿度加湿到约 100%(称为湿气). 每路气体流速由质量流量计控制,利用比例-积分-微分控制器(PID)快速调节干气和湿气流速的大小,最后两路混合即可获得目标 RH 的混合气,作为样气或 DMA2 鞘气加湿部分的 Nafion 管的吹扫气. 其中,加湿管的使用方法为:管壁内层进气,外层反向进去离子水,并用 3 $L\cdot min^{-1}$ 抽速的水泵使水流保持循环. 为了能获得稳定的 100%RH 的湿气,本装置采用水浴锅对去离子水进行加热,水温始终保持比室温高 1 ℃左右.

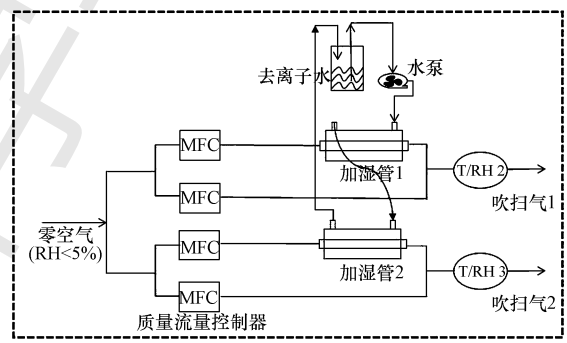


图 2　湿气发生装置(MFC:质量流量控制器)

Fig.2　The block diagram of the moisture generator(MFC: Mass Flow Controller)

如上所述,用于加湿样气和加湿 DMA2 鞘气的 Nafion 管的吹扫气是独立控制的. 经过第一步粒径筛分的单分散系的气溶胶样气首先进入样气加湿部分的 Nafion 管(PERMA PURE MD-700 24″)进行加湿. MD 系列 Nafion 管的优点是颗粒物流失率低,其加湿原理是 Nafion 膜壁只允许水分子自由通过,利用样气(从膜壁内层通过)和反向吹扫气(从膜壁外层通过)的水汽压差,快速地加湿或干燥样气.本装置就是通过控制吹扫气的 RH 来间接控制样气的 RH. 在吹扫气流速(4.5 $L\cdot min^{-1}$)为样气流速(1.5 $L\cdot min^{-1}$)3 倍的条件下,当吹扫气的 RH 稳定后,通常约 7 min 后样气的 RH 也趋于稳定,其波动范围小于 0.5%. 为了更好地达到水汽平衡(Villani *et al.*,2008),加湿后的样气进入一个 300 mL 的缓冲玻璃容器,在此容器中样气约有 12 s 的驻留时间.

随后利用温湿度传感器 T/RH4 测量获得水汽平衡后的样气的温度和 RH.

2.1.3 *加湿后粒径分布测量系统* 最后,用扩展的扫描电迁移率粒径谱仪(SMPS)测量加湿后的单分散系气溶胶粒径的变化. 为了防止加湿后的待测样品在 SMPS 系统中被第二级差分电迁移率分析仪(DMA2)中的鞘气干燥风化或二次加湿,在 DMA2 的循环气中加入 Nafion 管(PERMA PURE PD-200 24")用来加湿,其温湿度由 T/RH5 监测,以控制 DMA2 中鞘气的 RH 和加湿后待测样气的 RH 相一致(图 1 右上). 考虑到 DMA2 的鞘流若太大会导致加湿困难,而太小又会导致 SMPS 扫描的粒谱分布太宽,测量不够精确,因此,在本研究中 DMA2 鞘流采用 12 $L\cdot min^{-1}$,PD-200 24″ Nafion 管的吹扫气流速为 20 $L\cdot min^{-1}$. 为了确保测量结果的准确性,第二级静电分级器的鞘流和样流都利用皂膜流量计进行了校准.图 3 显示了本装置实验过程中样气和 DMA2 鞘气的典型动态加湿过程,结果表明通过精确设计和调控,本装置运行中加湿后样气和 DMA2 鞘气的 RH 差值完全控制在±2%以内,基本避免了二次加湿或风化现象的发生(Villani *et al.*, 2008). 同时,为了有效降低温度波动对加湿后样气与 DMA2 鞘气 RH 的影响,本实验期间实验室内的温度维持在(25±1) ℃.

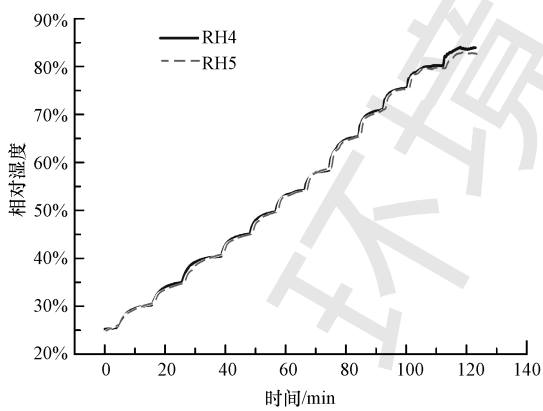


图 3 样气和 DMA2 鞘气的典型动态加湿

Fig.3 Humidification of the sample and the sheath flow of DMA2 according to the time

2.2 理论模型

由 Nano-HTDMA 测量的迁移率粒径增长因子 g 定义为:

$$g(\mathrm{RH}) = \frac{d_{\mathrm{m}}(\mathrm{RH})}{d_{\mathrm{m,dry}}} \tag{1}$$

式中,$d_{\mathrm{m,dry}}$和 $d_{\mathrm{m}}(\mathrm{RH})$分别对应于干燥状态下(RH<5%)和加湿到某一 RH 状态下相应粒子的迁移率粒径.

假设粒子潮解之后形成的含水颗粒是球体的,则$d_{\mathrm{m}}(\mathrm{RH}) = d_{\mathrm{ve}}(\mathrm{RH})$,其中,$d_{\mathrm{ve}}$是体积等效粒径.如果粒子在干燥状态下是球体的,则 $d_{\mathrm{m,dry}} = d_{\mathrm{ve,dry}}$,从而可以得到:

$$\begin{cases} d_{\mathrm{ve}}(\mathrm{RH}) = \left(\dfrac{100\rho_{\mathrm{s}}}{w_t\rho(w_t)}\right)^{\frac{1}{3}} d_{\mathrm{ve,dry}} \\ d_{\mathrm{m}}(\mathrm{RH}) = \left(\dfrac{100\rho_{\mathrm{s}}}{w_t\rho(w_t)}\right)^{\frac{1}{3}} d_{\mathrm{m,dry}} \end{cases} \tag{2}$$

式中,ρ_s 为干粒子的密度($kg\cdot m^{-3}$),$\rho(w_t)$ 为水溶液液滴的密度($kg\cdot m^{-3}$),可表示为 $\rho(w_t) = A_0 + \sum A_i w_t^i$,其中,$w_t$ 为水溶液中溶质的质量百分数,A_i 为各物质的参数.将式(2)变形即可得到吸湿增长因子 g 与 w_t 的关系.

同时,RH 可以通过水活度a_{w}与 w_t 相关联,$a_{\mathrm{w}} = C_i + \sum C_i w_t^i$,其中,$C_i$ 是参数. 对于粒径大于 100 nm 的粒子(Giamarelou *et al.*, 2018),$\mathrm{RH} = 100a_{\mathrm{w}}$,但对于纳米级颗粒物则要考虑开尔文效应:

$$\mathrm{RH} = 100\, a_{\mathrm{w}} \exp\left(\frac{4\, M_{\mathrm{w}}\, \sigma_{\mathrm{aq}}(w_t)}{RT\rho(w_t)\, d_{\mathrm{ve}}(\mathrm{RH})}\right) \tag{3}$$

式中,M_{w} 为水的摩尔质量($g\cdot mol^{-1}$),R 为理想气体常数,T 为温度(K),σ_{aq} 为液滴的表面张力($N\cdot m^{-1}$),$\sigma_{\mathrm{aq}} = (a + b\times m)\times 10^{-3}$,其中,$m$ 为质量摩尔浓度($mol\cdot g^{-1}$),a、b 为参数.联立式(1)~(3)可以获得 $g(\mathrm{RH})$,即模型 1.表 1 给出了计算硫酸铵、氯化钠吸湿增长因子所需的具体参数值.

表 1 计算硫酸铵、氯化钠 g 因子所需的物理参数

Table 1 Physical parameters for calculating g factor of ammonium sulfate and sodium chloride

盐类[a]	ρ_s/($kg\cdot m^{-3}$)	所需的物理参数		
		$\rho(w_t)$	a_{w}	σ_{aq}
$(NH_4)_2SO_4$[a]	1770	A_0=997.1 A_1=5.920 A_2=−5.036×10^{-3} A_3=1.024×10^{-5}	C_0=1 C_1=−2.715×10^{-3} C_2=3.113×10^{-5} C_3=−2.336×10^{-6} C_4=1.412×10^{-8}	a=72 b=2.34
NaCl[b]	2185	A_0=998.45 A_1=6.9599 A_2=0.0258586	C_0=1 C_1=−6.366×10^{-3} C_2=8.624×10^{-5} C_3=−1.158×10^{-5} C_4=1.518×10^{-7}[a]	a=72 b=1.7

注:a.源于文献(Hämeri *et al.*, 2000);b.数据源于文献(Tang *et al.*, 1997).

模型 1 是建立在干粒子都是标准球体的基础上,但实际上很多干粒子都是不规则的,因此,需要引入从非球体(干粒子)到球体(潮解点之后的含水颗粒)变化的修正. 迁移粒径和体积等效粒径的关系可表示为(Biskos *et al.*,2006c):

$$\chi \frac{d_{\mathrm{ve,dry}}}{C_{\mathrm{c}}(Kn(\lambda, d_{\mathrm{ve,dry}}))} = \frac{d_{\mathrm{m,dry}}}{C_{\mathrm{c}}(Kn(\lambda, d_{\mathrm{m,dry}}))} \quad (4)$$

带入式(2),再由式(1)得:

$$g(\mathrm{RH}) = \left(\frac{100\rho_{\mathrm{s}}}{w_t \rho(w_t)}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{\chi} \frac{C_{\mathrm{c}}(Kn(\lambda, d_{\mathrm{ve,dry}}))}{C_{\mathrm{c}}(Kn(\lambda, d_{\mathrm{m,dry}}))} \quad (5)$$

式中,C_{c}为坎宁安滑移校正因子, Kn 为克努森数,χ 为形状因子,用来表征气溶胶粒子的形状和微结构,定义为粒子所受的阻力与等质量球体所受的阻力之比(Krämer *et al.*, 2000). 在电子显微镜下,干的硫酸铵粒子近似为球形,其 χ 值为 1.02(Biskos *et al.*, 2006b);而干的氯化钠粒子是立方体(Hämeri *et al.*, 2001; Gysel *et al.*, 2002; Biskos *et al.*, 2006c),χ 值为 1.08;对于聚集物或不规则形状的粒子,χ 值可以高达 2 及以上(Krämer *et al.*, 2000). 再联立式(3)可得到吸湿增长因子 g 随相对湿度 RH 的变化曲线,即模型 2.

模型 3 是在模型 2 的基础上考虑尺寸相关形状因子(Biskos *et al.*, 2006c).在 $0.1 < Kn < 10$ 的过渡区,尺寸相关形状因子可表述为:

$$\chi_t = \chi_{\mathrm{c}} \frac{C_{\mathrm{c}}(Kn(\lambda, d_{\mathrm{ve,dry}}))}{C_{\mathrm{c}}\left(Kn\left(\lambda, \left(\frac{\chi_{\mathrm{v}}}{\chi_{\mathrm{c}}}\right) d_{\mathrm{ve,dry}}\right)\right)} \quad (6)$$

式中,χ_{c} 是 $Kn < 0.1$ 的连续区的形状因子,χ_{v} 是在 $Kn > 10$ 的自由分子区的形状因子. 用 χ_t 替换式(4)中的 χ,然后带入式(1)和(2)可得式(7).再联立式(3)可得到 g 随 RH 的变化曲线.对于一些形状简单的粒子(如球形、立方体、圆柱体等),χ_{c} 与 χ_{v} 存在一定的关系分布(Decarlo *et al.*, 2004),当 χ 值较小时(<2),χ_{c} 近似等于 χ_{v},模型 3 退化成模型 2.

$$g(\mathrm{RH}) = \left(\frac{100\rho_{\mathrm{s}}}{w_t \rho(w_t)}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{\chi_{\mathrm{c}}} \frac{C_{\mathrm{c}}\left(Kn\left(\lambda, \left(\frac{\chi_{\mathrm{v}}}{\chi_{\mathrm{c}}}\right) d_{\mathrm{ve,dry}}\right)\right)}{C_{\mathrm{c}}(Kn(\lambda, d_{\mathrm{m,dry}}))} \quad (7)$$

3　结果与讨论(Results and discussion)

3.1　系统校准及验证

由于 DMA1 与 DMA2 存在系统性偏差,所以需要对新搭建的 nano-HTDMA 系统进行校准. 实验选取(20±2) nm 的 PSL 小球与超纯水按照体积比 1∶1000混合,然后通过气溶胶发生器(TSI 3076)产生恒定粒径的 PSL 气溶胶(徐学哲等,2016)进入 nano-HTDMA. 实验测得在 85%RH 条件下,PSL 的吸湿增长因子 g 为 0.993. 由于 PSL 小球是没有吸湿性的,g 的理论值为 1,从而得到校准因子为 0.007.

为了验证 nano-HTDMA 系统的可靠性,针对大气中普遍存在的无机气溶胶,选取了硫酸铵和氯化钠两种测试体系. 实验分别利用浓度为 0.02 $\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ 的纯硫酸铵和氯化钠溶液,由气溶胶发生器产生相应的纳米气溶胶,选取了粒径为 20 nm 的气溶胶粒子测量了它们的吸湿性增长,相应的实验数据参见图 4 中数据点.由于干的硫酸铵粒子近似为球体,χ 值只有 1.02,所以模型 1 和模型 2 计算的结果基本一致. 且 χ_{c} 近似等于 χ_{v},所以不需要再考虑模型 3. 但对于立方体的氯化钠粒子,χ_{c} 为 1.08,而 χ_{v} 达到 1.24,在利用模型 1 和模型 2 进行理论模拟的基础上,还引入尺寸相关形状因子,即利用模型 3 进行了相应的理论模拟.所有的模型模拟的结果参见图 4 中相应的模拟曲线.

本系统测量的硫酸铵、氯化钠 g 因子的总体不确定度为±2.1%,其中,温湿度传感器的探测误差会导致±2%的不确定度;另外,不同 DMA 粒径测量存在系统性偏差,会导致±0.7%的不确定度.由图 4 可见,本研究利用新搭建的 nano-HTDMA 系统得出的实验测量值和理论值基本一致,偏差在±0.03 范围内.对于 20 nm 的硫酸铵气溶胶粒子,本实验获得的潮解点 DRH 为 78.8%,与 Biskos 等(2006b;2006c)报道的 79.0%±2.5%非常一致.同时,由于硫酸铵粒子近似为球形,模型 1 及模型 2 计算的结果与实验值三者也基本一致(图 4a). 对于氯化钠粒子,由于其粒子为立方体结构,偏离于标准球形,因此,基本的模型 1 和模型 2 很难模拟实验结果. 而考虑了尺寸相关形状因子的模型 3 的模拟结果与实验测量值表现出完美的一致性(图 4b). 对于 20 nm 的氯化钠粒子,本实验的测得的 DRH 为 77.5%,与 Biskos 等(2006b;2006c)的测量结果也具有较好的一致性.无论是理论模拟结果的对比,还是与前人的实验结果的对比都证实了本系统的可靠性.

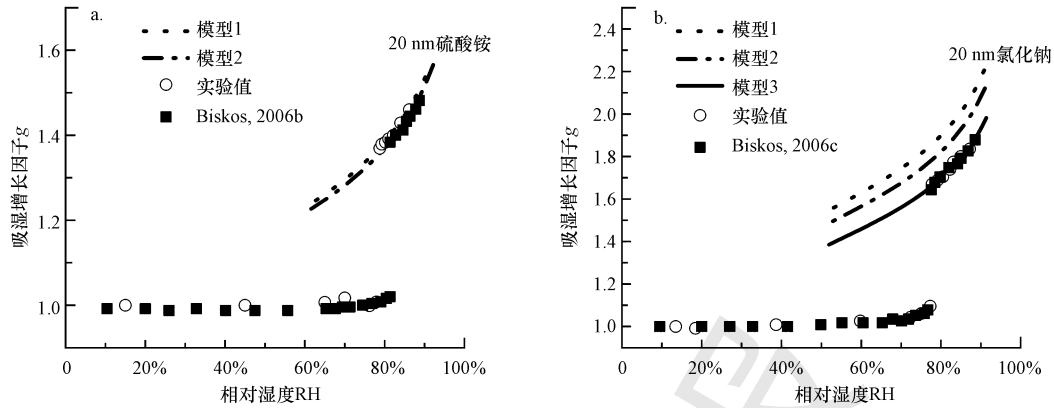


图 4 20 nm 的硫酸铵(a)与氯化钠(b)的吸湿增长曲线

Fig.4 Hygroscopic growth curves of $(NH_4)_2SO_4$(a) and NaCl (b) nanoparticles with diameter of 20 nm

3.2 粒径对 g、DRH 的影响

前人的理论研究表明,较小的气溶胶颗粒(如粒径小于 50 nm)与同样体系的大颗粒的气溶胶粒子可能具有不同的吸湿增长因子 g 和潮解点 DRH (Hämeri *et al.*, 2000; Hämeri *et al.*, 2001; Russell *et al.*, 2002). 基于自行搭建的 nano-HTDMA 系统,在系统校准与验证后,针对硫酸铵和氯化钠体系,本研究还在不同粒径下探究了其吸湿增长因子 g 和潮解点 DRH,相关实验结果与理论模拟结果见图 5. 结果表明,在相同 RH 下,纳米级硫酸铵、氯化钠粒子的吸湿增长因子 g 会随着粒径的减小而减小.如在 84% RH 条件下,迁移粒径为 30 nm 的氯化钠粒子的 g 因子为 1.84,而 15 nm 的氯化钠粒子的 g 因子只有 1.71. Park 等(2009)在研究硫酸铵、氯化钠粒子时也发现了类似的现象;而 Giamarelou 等(2018)在研究卤化钾粒子的吸湿性时也发现了相似的性质. 对于 50 nm 以下的粒子,随着粒径的减小吸湿增长变弱的这种现象可以用开尔文效应来解释(Hämeri *et al.*, 2001; Biskos *et al.*, 2006c; Hu *et al.*, 2010).

研究还发现,粒径对某些纳米颗粒物的 DRH 也有影响. 对于氯化钠粒子,DRH 会随着粒径的减小而增大. 例如,30 nm 的氯化钠粒子的 DRH 只有 76.3%,而 15 nm 的氯化钠粒子的 DRH 可达到 80.2%.但硫酸铵粒子的 DRH 并没有表现出对粒径的依赖性,30 nm 和 15 nm 的硫酸铵粒子的 DRH 很相近. Park 等(2009)在研究硫酸铵、氯化钠体系时也发现了与本工作相类似的结果;Giamarelou 等(2018)发现卤化钾粒子也有相似的潮解行为. 为了解释这种现象,Cheng 等(2015)提出并证明,在气溶胶纳米颗粒物的平衡相图中,应该将粒径作为附加维度.

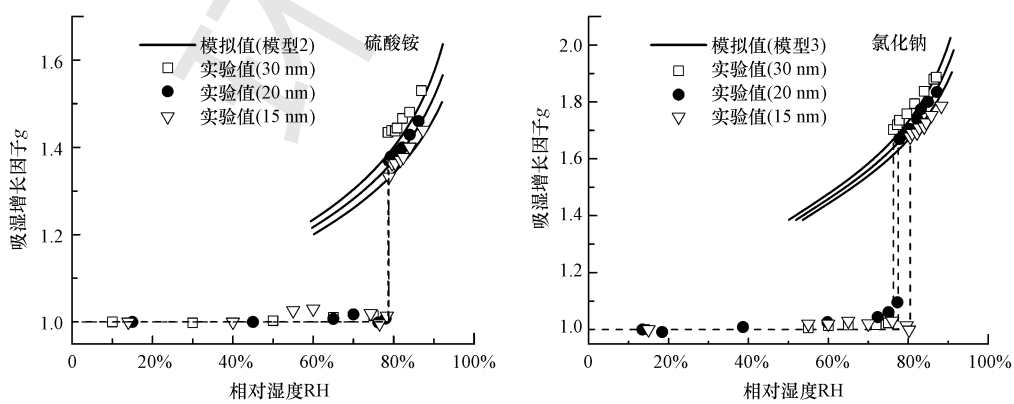


图 5 不同粒径的硫酸铵、氯化钠的吸湿增长曲线(---是人为加上以帮助判断潮解点)

Fig.5 Hygroscopic growth curves of $(NH_4)_2SO_4$ and NaCl nanoparticles with different diameter

4　结论(Conclusions)

1)本文在商用 DMA 的基础上自主设计并搭建了一套 nano-HTDMA,实现了对加湿的精确控制并对系统进行了校准,可以用于测量粒径 30 nm 以下气溶胶颗粒的吸湿性. 受粒子传输过程中损耗(特别是小粒径颗粒物)的影响,检测的最小粒径与颗粒物浓度相关,如对于粒径 12 nm 的气溶胶粒子,本装置吸湿性测量的浓度阈值为 2.3×10^3 个 $\cdot cm^{-3}$. 在室温条件下,该装置加湿范围在 20%~90% RH 之间可控,波动范围为±0.5%;装置运行中,加湿后样气和 DMA2 鞘气的 RH 差值可以完全控制在±2%以内. 动态加湿过程中,测量颗粒物在一个 RH 下的 g 因子大约需要 10 min.该装置测量 g 因子的总体不确定度为±2.1%,主要来源于温湿度传感器的探测误差.

2)在此基础上,针对硫酸铵和氯化钠纳米颗粒的吸湿增长开展了系列实验和理论研究,结果表明:①形状不规则粒子的吸湿增长 g 因子的理论计算中需要考虑形状因子 χ 的影响;②g 因子随粒径的减小而减小;③对于不同的无机盐气溶胶粒子,粒径的变化对 DRH 呈现出不同影响效应.

3)系列验证与测试结果表明,对于 30 nm 以下的纳米气溶胶粒子,基于自主搭建的 nano-HTDMA 的实验结果与前人的研究结果,以及与模型理论模拟结果都表现出较好的一致性,表明该装置有望应用于未来核模态细粒子的实验室与场地吸湿性研究.

责任作者简介:胡长进(1973—),男,副研究员,长期从事大气氧化反应与气溶胶形成机制及气溶胶物化特性研究,发表论文近 60 余篇.E-mail:hucj@aiofm.ac.cn.

参考文献(References):

Biskos G, Malinowski A, Russell L M, *et al*. 2006a. Nanosize effect on the deliquescence and the efflorescence of sodium chloride particles[J]. Aerosol Science & Technology, 40(2): 97-106

Biskos G, Paulsen D, Russell L M, *et al*. 2006b. Prompt deliquescence and efflorescence of aerosol nanoparticles[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 6: 4633-4642

Biskos G, Russell L M, Buseck P R. 2006c. Nanosize effect on the hygroscopic growth factor of aerosol particles [J]. Geophysical Research Letters, 33(7): 266-280

Cappa C D, Onasch T B, Massoli P, *et al*. 2012. Radiative absorption enhancements due to the mixing state of atmospheric black carbon [J]. Science, 337(6098): 1078-1081

Chen M, Titcombe M, Jiang J, *et al*. 2012. Acid-base chemical reaction model for nucleation rates in the polluted atmospheric boundary layer [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 109(46): 18713-18718

Cheng Y, Su H, Koop T, *et al*. 2015. Size dependence of phase transitions in aerosol nanoparticles[J]. Nature Communications, 6: 5923

Decarlo P, Slowik J, Worsnop D, *et al*. 2004. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory [J]. Aerosol Science & Technology, 38(12): 1185-1205

Gasparini R, Li R J, Collins D R, *et al*. 2004. Integration of size distributions and size-resolved hygroscopicity measured during the Houston Supersite for compositional categorization of the aerosol[J]. Atmospheric Environment, 38: 3285-3303

Giamarelou M, Smith M, Papapanagiotou E, *et al*. 2018. Hygroscopic properties of potassium-halide nanoparticles [J]. Aerosol Science & Technology, 52(5): 536-545

Guo S, Hu M, Zamora M L, *et al*. 2014. Elucidating severe urban haze formation in China [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 111(49): 17373-17378

Gysel M E, Weingartner A, Baltensperger U. 2002. Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 2. Theoretical and experimental hygroscopic properties of laboratory generated aerosols [J]. Environmental Science & Technology, 36(1): 63-68

Hakala J, Mikkilä J, Hong J, *et al*. 2016. VH-TDMA: A description and verification of an instrument to measure aerosol particle hygroscopicity and volatility[J]. Aerosol Science & Technology, 51(1): 97-107

Hämeri K, Väkevä M, Hansson H C, *et al*. 2000. Hygroscopic growth of ultrafine ammonium sulphate aerosol measured using an ultrafine tandem differential mobility analyzer [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 105(D17): 22231-22242

Hämeri K, Laaksonen A, Väkevä M, *et al*. 2001. Hygroscopic growth of ultrafine sodium chloride particles [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 106(D18): 20749-20757

Hu D, Qiao L, Chen J, *et al*. 2010. Hygroscopicity of inorganic aerosols: size and relative humidity effects on the growth factor[J]. Aerosol & Air Quality Research, 10(3): 255-264

Kim J, Ahlm L, Ylijuuti T, *et al*. 2016. Hygroscopicity of nanoparticles produced from homogeneous nucleation in the CLOUD experiments [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 15(14): 19803-19833

Krämer L, Pöschl U, Niessner R. 2000. Microstructural rearrangement of sodium chloride condensation aerosol particles on interaction with water vapor[J]. Journal of Aerosol Science, 31(6): 673-685

Kulmala, M H, Vehkamaki T, Petaja *et al*. 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations[J]. Journal of Aerosol Science, 35: 143- 176

Liu B Y H, Pui D Y H, Whitby K T, *et al*. 1978. The aerosol mobility chromatograph: a new detector for sulfuric acid aerosols [J]. Atmospheric Environment, 12: 99-104

刘新罡,张远航.2010.大气气溶胶吸湿性质国内外研究进展[J].气候与环境研究,15(6):808-816

Mcmurry P H, Stolzenburg M R. 1989. On the sensitivity of particle size to

relative humidity for Los Angeles aerosols [J]. Atmospheric Environment,23(2):497-507

Park K,Kim J S,Miller A L.2009.A study on effects of size and structure on hygroscopicity of nanoparticles using a tandem differential mobility analyzer and TEM[J].Journal of Nanoparticle Research,11:175-183

Russell LM, Ming Y. 2002. Deliquescence of small particles [J]. The Journal of Chemical Physics,116:311-321

Sakurai H, Fink M A, Mcmurry P H, *et al*. 2005. Hygroscopicity and volatility of 4 ~ 10 nm particles during summertime atmospheric nucleation events in urban Atlanta [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres,110:D22S04

Seinfeld J H,Pandis S N.2006.Atmospheric Chemistry and Physics:From Air Pollution to Climate Change (2nd Edition)[M]. New York: Wiley.204-283

Shi Y, Ge M, Wang W, *et al*. 2012. Hygroscopicity of internally mixed aerosol particles containing benzoic acid and inorganic salts[J], Atmospheric Environment,60:9-17

Smith J N,Barsanti K C,Friedli H R,*et al*.2010.Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications [J].Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,107(15):6634-6639

Swietlicki E,Hanssson H C,Hämeri K,*et al*.2008.Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments—a review[J]. Tellus, 60B:432-469

Tan H, Xu H, Wan Q, *et al*. 2013. Design and application of an unattended multifunctional H-TDMA system. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology,30:1136-1148

Tang I N, Tridico A C, Fung K H. 1997. Thermodynamic and optical properties of sea salt aerosols[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres,102(D19):23269-23275

唐孝炎,张远航,邵敏.2006.大气物理化学(第二版)[M].北京:高等教育出版社.268-290

Villani P,Picard D,Michaud V,*et al*.2008,Design and validation of a volatility hygroscopic tandem differential mobility analyzer (VH-TDMA) to characterize the relationships between the thermal and hygroscopic properties of atmospheric aerosol particles[J]. Aerosol Science & Technology,42(9):729-741

王轩,陈建华,王玮.2010.气溶胶吸湿特性研究现状[J].中国粉体技术,16(1):101-107

王轩,陈建华,陈建民,等.2011.实验室发生纳米气溶胶吸湿性表征[J].环境科学研究,24(6):621-631

Whitby K T. 1978. Physical characteristics of sulfur aerosols [J]. Atmospheric Environment,12:135-159

Wu Z J,Poulain L,Henning S,*et al*.2013.Relating particle hygroscopicity and CCN activity to chemical composition during the HCCT-2010 field campaign[J].Atmospheric Chemistry & Physics,13:7983-7996

徐学哲,赵卫雄,方波,等.2016.标准气溶胶发生系统的建立与性能评估[J].环境科学学报,36(7):2355-2361

Yao L, Garmash O, Bianchi F, *et al*. 2018. Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity[J]. Science,361:278-281

Ye X,Chen T,Hu D,*et al*.2009.A multifunctional HTDMA system with a robust temperature control[J].Advances in Atmospheric Sciences,26(6):1235-1240

Zhang R, Khalizov A, Wang L, *et al*. 2012. Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere[J]. Chemical Reviews, 112(3): 1957-2011

郑晓宏,胡长进,潘刚,等.2012.苯乙烯-臭氧暗反应生成二次有机气溶胶的吸湿性[J].大气与环境光学学报,7(4):254-262

环境科学学报