

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2107848

凝结核粒子计数器的研究及校准技术现状*

郭皓天^{1,2}, 韩晓霞¹, 刘俊杰², 余来华^{1,2}, 肖 骥²

(1. 太原理工大学电气与动力工程学院 太原 030024; 2. 中国计量科学研究院 北京 100029)

摘要:凝结核粒子计数器(CPC)是针对亚微米及纳米量级气溶胶颗粒的检测仪器,其在环境监测、气象研究等领域有重要应用。国际上有少部分机构已经实现了CPC的规模化生产,而国内的相关研究却相对滞后。本文基于国内外学者对于CPC的研究成果,讨论了近40年CPC的发展历程。我们介绍了不同种针对CPC结构的优化方案,并围绕生长温度、颗粒浓度、工作液性质等参数对CPC检测性能的影响进行了探讨。发现鞘流的加入可以显著降低CPC的切割粒径,工作液的性质直接决定了CPC的计数效率,合理控制冷凝器和饱和器的温差以及颗粒浓度也对CPC计数效率有改善作用。随后介绍了几种主流的CPC校准装置以及校准技术,并对比分析了其优劣性;最后讨论了不同类型CPC的测试性能以及主要应用。

关键词:凝结核粒子计数器;气溶胶;校准技术

中图分类号: TH89 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 410.55

Research and calibration technology of condensation particle counter

Guo Haotian^{1,2}, Han Xiaoxia¹, Liu Junjie², Yu Laihua^{1,2}, Xiao Ji²

(1. College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. National Institute of Metrology, China, Beijing 100029, China)

Abstract: Condensation particle counter (CPC) is a kind of instrument for detecting submicron and nanometer aerosol particles, which has important applications in environmental monitoring and meteorological research. Some international institutions have realized the mass production of CPC. However, the relevant research in China lags behind. Based on the research results of domestic and foreign scholars on CPC, this paper discusses the development of CPC in the past 40 years. Different optimization schemes for CPC structure are introduced, and the influence of growth temperature, particle concentration and working fluid properties on the performance of CPC detection is discussed. It is found that the addition of sheath flow can significantly reduce the cutting particle size of CPC. The properties of working fluid directly determine the counting efficiency of CPC. Reasonable control of temperature difference between condenser and saturator and particle concentration can also improve the counting efficiency of CPC. After that, several mainstream CPC calibration devices and calibration technologies are introduced, and their advantages and disadvantages are compared. Finally, the test performance and main applications of different types of CPC are discussed.

Keywords: condensation particle counter; aerosol; calibration technology

0 引言

气溶胶是指固体或液体颗粒分散在气体中的分散系统,颗粒的尺度范围通常在 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ 之间^[1]。对气溶胶浓度的准确测量在各领域中具有重要的意义^[2]。然而对于直径小于 $0.1 \mu\text{m}$ 的气溶胶颗粒,基于光散射原

理的常规颗粒物检测仪无法检测到^[3],尽管可使用气溶胶静电计(aerosol electrometer, AE)之类的电学原理仪器来测量,但是该方法只能测量单极性带电粒子,因此使用时需要对粒子进行充电,这对气溶胶测量是十分不便的^[4,5]。与此同时,气溶胶静电计的原始响应信号为电流值,粒子浓度需要通过电流值计算得到,但是由于单个粒子携带的电荷数量少、形成的电流微弱,气溶胶静电计的

收稿日期:2021-04-28 Received Date: 2021-04-28

* 基金项目:国家重点研发计划(2017YFF0205303)项目资助

灵敏度不足以测量浓度较低的气溶胶样品^[6-7]。鉴于上述原因,为满足对纳米量级气溶胶颗粒浓度的测量需求,自上世纪八十年代,相关科研人员开展了凝结核粒子计数器(condensation particle counter, CPC)的研制并形成了商品化的仪器。迄今为止,CPC已在生态环境、气象、科学研究等领域被广泛应用于移动源尾气监测、环境空气粒径谱测量、源解析等工作中。

CPC仪器是基于传统的单颗粒光散射颗粒测量技术发展起来的,为实现对纳米级颗粒物的准确测量,CPC中设有颗粒生长装置。该装置可在一定的温度条件下产生过饱和的有机工质蒸汽,并使其在气溶胶颗粒表面发生异质冷凝现象,从而促使颗粒“长大”。长大后的颗粒进入光散射系统中后将会产生强度可测的散射光信号,因此根据单位体积中的光散射脉冲信号即可准确计算得到颗粒数量浓度。相比传统设备,CPC仍属新型测量仪器,目前仅有极少数国家的气溶胶科技企业能够规模化生产,且产品已实现系列化、模块化发展。相比国外,我国CPC仪器研制的起步较晚,相关理论研究、核心部件研发、校准技术等相对滞后,且国产化CPC尚未推出。

基于上述研究背景,本文对国际上CPC研发及校准的相关技术及其现状进行了整合梳理,从研发、校准及应用性能3个方面对CPC的技术发展进行阐述和分析,以期促进国内CPC的研发及深入应用,并为广大CPC用户及相关科研人员提供可靠的信息和技术支撑。

1 CPC的研发及相关技术

自1980年Agarwal等提出首个CPC的基本结构并以此为原始结构开发了第一个商用TSI 3020 CPC后,CPC的研究工作进入了蓬勃发展的阶段。到现在,CPC经过不断的优化提升,其测量精度和计数效率相比初代仪器已经有了质的飞跃^[8-9]。

1.1 CPC的研发历程及现状

图1给出了CPC研究历程中的一些里程碑时刻,纵观时间轴可以发现CPC的发展大致分为两部分:即1870~1979年间CPC理论基础奠定的阶段和自1980年至今CPC的快速发展阶段。

CPC的研究最早要追溯到Aitken和Coulter于1875年发现并验证了云凝结核现象,并且基于凝结核原理于1888年发明了尘埃粒子计数器,这为之后CPC粒子生长装置的研发奠定了基础。随后Pollak于1957年成功研制出光电传感器并将其应用于粒子计数器上,这也为CPC的研制提供了硬件条件。

Agarwal等^[10]于1980年第一次较为完备的提出CPC原理及工作方式,所设计的CPC由水平饱和器、立

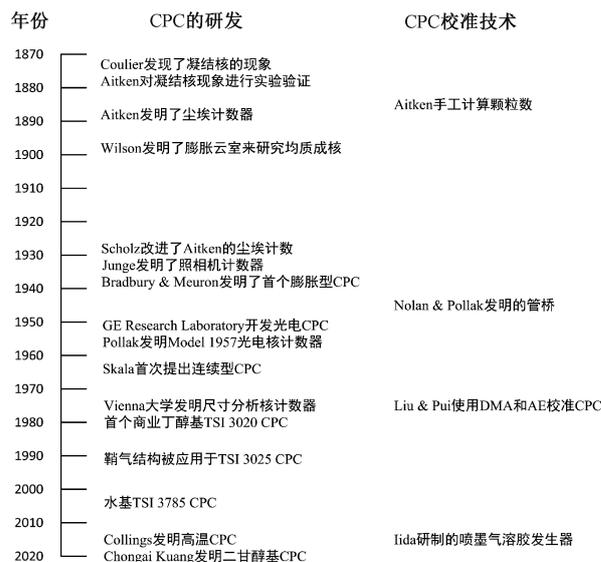


图1 CPC发展的时间轴

Fig. 1 Timeline of CPC development

式冷凝管、和光学检测器件组成,基本结构如图2所示,并具有连续流、单粒子计数、可测量低浓度粒子流的特点。该CPC的基本工作原理为:饱和器中放置有机工质(丁醇)并通过电阻加热器控制电路将温度控制在35℃,采样气先通过饱和器,在饱和器中携带有机工质并达到饱和状态后进入立式冷凝管,冷凝管温度控制在10℃,在该温度下有机工质蒸汽发生异质核化冷凝,完成气溶胶颗粒的生长。为提高采样气携带有机工质的效率,饱和器中添加有多孔介质,通过扩大有机工质与气流的接触面积,以及利用毛细作用提高浸润效果。该CPC具有单粒子计数和光度计两种测量模式,可分别对浓度低于和高于1000/cm³气溶胶进行测量。在0.02~0.1 μm粒径范围内,颗粒计数效率可达100%,而当粒径低于0.02 μm时颗粒计数效率则与颗粒粒径相关。随后这种结构被应用于TSI 3020 CPC并成功商用,TSI公司的CPC 3010、3022A等也是以此为基本结构进行改进的^[11]。

然而随着第一代CPC的应用,仪器的诸多不足也被逐渐重视:例如颗粒损失较严重、粒径检测下限较高、对高浓度气溶胶样品的计数效率较低等,针对上述问题,对CPC基本结构调整、工作液类型研究、工作参数优化等研究成为此后研究的重点方向之一。

1) 采用不同结构的CPC

第一代CPC中,采样气溶胶颗粒通过饱和器加热通道时存在不可忽视的热扩散,从而导致严重的颗粒损失。为解决该问题,Stolzenburg等^[12]提出了一种成功的解决方案——增加气溶胶分流和鞘气结构,如图3所示。在该技术中,气溶胶经采样管后被分流为两部分,其中进样

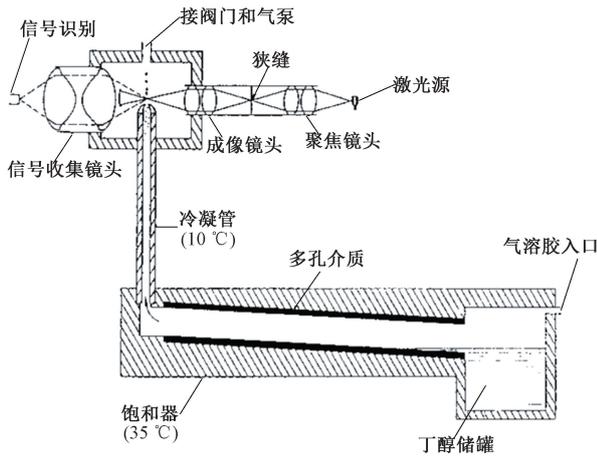


图 2 CPC 结构^[10]

Fig. 2 Structure of condensation particle counter^[10]

毛细管中为被测气溶胶样品,沿毛细管从冷凝管中心轴线流入,其余部分被过滤后进入饱和器中并形成饱和蒸汽气流。在毛细管出口处,饱和蒸汽气流与气溶胶样品汇合并形成鞘流结构,保证冷凝管中的气溶胶颗粒始终在冷凝管的轴线位置。此结构的改进不仅将颗粒传输损失降至最低,还为气溶胶颗粒的生长提供了良好的工作液蒸汽过饱和区。使用这种结构的 TSI 3025A CPC 相比 3020 CPC 切割粒径由 20 nm 降低到了 3 nm。理论及实践证明,使用该结构的 CPC 具有良好的检测性能并一直被商用 CPC 采用。

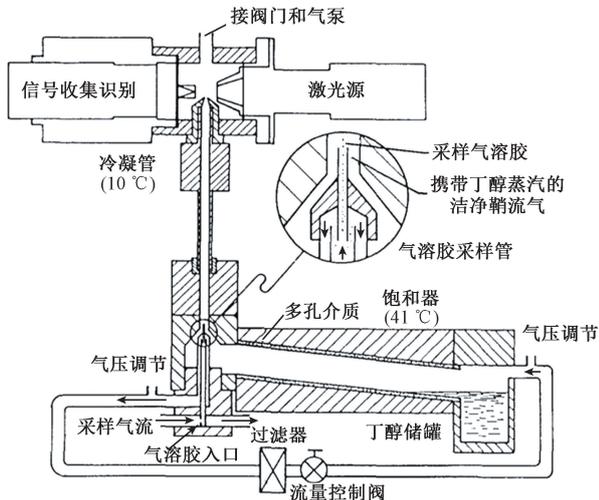


图 3 Stolzenburg 提出的鞘气结构 CPC^[12]

Fig. 3 Sheath flow structure CPC proposed by Stolzenburg^[12]

目前,商用 CPC 均采用了上述经典的气溶胶分流和鞘气结构,且在此基础上也衍生出了不同的技术。为增加气溶胶颗粒在冷凝管中停留的时间,提高颗粒

生长率,Mordas^[13]提出了冷凝管中产生涡流气流的方法及仪器。在其报道的 UF-02 型 CPC 中,将鞘流方向修改为沿冷凝管的切线方向供给,从而在冷凝管中产生旋转涡流,此外为进一步增强涡流,在冷凝管中还安装了风扇转子。实验结果表明,具有此结构 CPC 对银颗粒的切割粒径为 4.35 nm^[14]。Collings^[15]针对鞘流结构做了调整和改进,在其设计的高温 CPC 中,在冷凝管出口和光学检测模块之间增设了鞘流保护装置,沿冷凝管径向流动的鞘流气体可确保尽可能多的颗粒都进入光学检测模块。实验结果表明,具有该结构的仪器可在 100°C 的温度下稳定运行,且对于不同的工作液,切割粒径基本可达到 10 nm。Yoo 等^[16-17]提出了一种饱和腔与冷凝管呈平行分布结构的便携、低成本的微机电系统 CPC,仪器中饱和腔呈 S 型结构,且在饱和腔转弯处设置了工作液存储装置。为了尽可能节省空间,该 CPC 取消了分流装置、鞘流保护装置、以及饱和腔与冷凝管之间的隔热段。相比具有传统结构的 CPC,其体积更加小巧、能耗更低,但是检测浓度上限较低,且检测切割粒径仅能达到 12.9 nm。

2) 采用不同工作液的 CPC

工作液作为气溶胶颗粒生长的载体,其理化性质直接影响气溶胶颗粒的生长尺寸。CPC 对工作液的基本要求为:具有高的热扩散率、不能从气溶胶颗粒中吸收过多的水蒸汽、化学性质稳定等。基于大量的实验研究,目前主流使用的工作液有醇和水两大类。

醇类作为石油的衍生物,具有高热扩散率、较低的蒸汽压力、几乎无毒性等特点,是一种良好的 CPC 工作液,其对大气环境中绝大多数气溶胶颗粒具有良好的亲和性。丁醇、二甘醇是应用和研究较多的两种醇类工作液。与丁醇相比,由于二甘醇的沸点略高,二甘醇基 CPC 切割粒径略高于丁醇基 CPC^[18]。但是,对于一些特殊材料的颗粒例如实验室制得的硫酸铵气溶胶颗粒,Kuang^[19]的研究发现二甘醇基 CPC 的切割粒径明显优于丁醇基 CPC,仅有 1.6 nm。

针对一些特殊粒子或是特殊场合的测量,例如在一些严禁易燃易爆物的场合中,醇基 CPC 无法满足其测量需求。于是一些研究人员尝试以无毒且理化性质更为稳定的水作为工作液。水基 CPC 是由 Hering 等^[20]首次提出并完成设备的性能评价验证的。然而,由于醇类和水具有显著不同的物理化学性质、且与被测样品的亲和性质不同,水基 CPC 与醇基 CPC 有时候会表现出较为明显的性能差异。如 Biswas 等^[21]与 Hering 等^[22]的实验结果表明,对于盐类粒子,水基 CPC 的检测浓度远高于丁醇基 CPC,在 10⁵/cm³ 的浓度下计数效率高达 97%,但对于有机物类气溶胶粒子和油性颗粒,水基 CPC 的计数效率则明显偏低。Romay^[23]的研究表明,空气中许多气溶胶

粒子表面化学的疏水性质使得水无法冷凝附着在这些粒子表面,这是造成水基CPC的计数效率偏低的主要原因。

3) 超低粒径检测的CPC

到目前为止,我们讨论的CPC对于大多数粒子切割粒径最低仅能达到3 nm,并且在高粒子浓度条件下检测效率大大降低。为实现对更低粒径粒子的测量并提升其检测效率,科研人员采用不同技术路线对CPC结构和参数进行了改进。

Barmounis等^[24]分别以有限元模型和异质成核理论为依据,对CPC冷凝腔中的过饱和度和仪器检测效率进行了模拟计算,并通过修改CPC中的成核温度提升了对2 nm以下粒子的检测效率。与此类似,Mordas等^[25]也采用了对同一CPC的饱和腔和冷凝腔的温度差进行调谐的方式来提升仪器的检测粒径,研究表明,若将饱和腔和冷凝腔温度分别控制在40~65℃和10~20℃时,合适的温差可将CPC的切割粒径降低至2 nm,且当背景气溶胶浓度低于3 000/cm³时,仪器的探测效率可维持基本恒定。但是,当采样气溶胶浓度过高时CPC对于小粒径颗粒的探测效率会大打折扣。针对上述问题,Knibbs等^[26]开发了一套针对商用TSI 3007 CPC的稀释系统,方法是在气溶胶颗粒进入CPC之前对其进行分流稀释,这样提高了检测浓度的同时还可优化切割粒径,缺点则是略微增大了颗粒损失。

表1给出了CPC研制的主要技术进展以及相关产品的性能特点。

表1 CPC产品开发的主要技术突破及性能特点

Table 1 Main technical breakthrough and performance characteristics of CPC product development

产品型号	技术改进	性能特点
TSI 3020 CPC	首个CPC基本结构	切割粒径: 20 nm, 测量浓度: 10 ⁵ /cm ³
TSI 3022A CPC	加入稀释系统	测量浓度可达10 ⁷ /cm ³
TSI 3025A CPC	气溶胶分流和鞘气结构	切割粒径低至3 nm, 且气溶胶颗粒损耗极小
TSI 3777 CPC	以二甘醇作为工作液	对硫酸铵气溶胶粒子切割粒径仅1.4 nm
TSI 3785 CPC	以水作为工作液	对无机盐粒子的切割粒径小于4.8 nm

1.2 理论研究及CFD模拟

计算流体动力学(computational fluid dynamics, CFD)是流体力学与计算机科学相互融合的一门学科,它将流体力学的控制方程中的积分与微分项近似地表示为

离散形式,使其成为离散代数方程,通过计算机求解这些离散代数方程,获得离散的时间或空间数值解。迄今为止,CFD已被广泛应用于CPC的结构设计、性能模拟等,通过对CPC粒子生长过程进行精确的建模和计算,在省时又省力的情况下对粒子的生长做出准确的预测分析,相比实验测量来说更易获取CPC中的流场数据。计算流体力学的发展为CPC的理论研究及数值模拟带来了巨大的便利。

为实现对CPC的可行性研究进行模拟验证,陈龙飞课题组采用四点有限差分隐式法和Crank-Nicolson法对CPC的冷凝段进行了CFD模拟。结果显示,CFD技术可有效对CPC的切割粒径、高温状态下挥发性物质的影响、及冷凝段中工作液过饱和度的变化进行有效模拟计算^[27]。为能在CPC内部获得理想的过饱和度,于明州课题组采用CFD技术,对所研制的汽液物理位置重合、流场相互独立的CPC内部的水蒸气挥发速率耦合入气流流场进行仿真,并研究采样湿度、调节段温度和生长段温度对装置内部流场过饱和度分布造成的影响^[28]。除此之外,为预测CPC中工作液的饱和分布,Reinisch等^[29]建立了一个传质模型,结合对CPC中的流动、热量和蒸汽传输的综合分析表明,隔热层中的线性温度分布降低了工作液蒸汽的最大饱和度,并且与完美隔热层(厚度为0,导热率为0)的情况相比,出现了不同形状的饱和区,如图4所示。还证明了可以通过适当调节饱和器和冷凝器的温差来补偿隔热层对饱和度的影响。

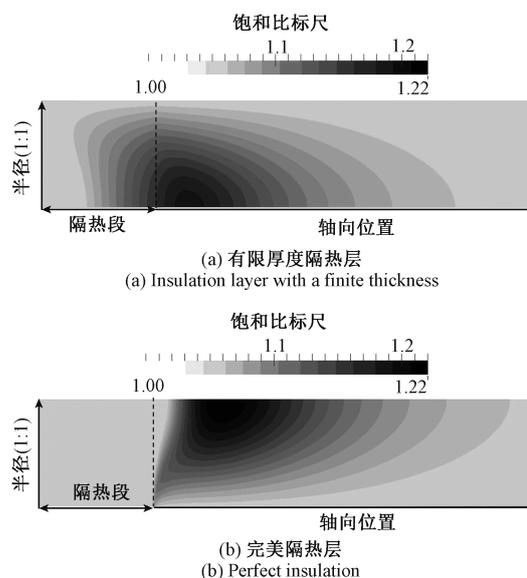


图4 饱和器-冷凝器系统中饱和比的等值线图^[29]

Fig. 4 Contour plot of the saturation ratio in a saturator-condenser system^[29]

1.3 参数及性能优化技术

计数效率和切割粒径是CPC性能优劣的核心体现,影响CPC检测性能的因素有很多,包括饱和器与冷凝器温度、气溶胶颗粒和工作液的化学组成、颗粒浓度等。研究各个因素对CPC检测性能的影响,有助于CPC的优化和改进。

1) 生长温度

生长温度包含饱和腔温度、冷凝腔温度和隔热段温度,生长温度的变化直接影响到粒子生长装置中流场的情况:较高的饱和腔温度有利于工作液的蒸发,较低的冷凝腔温度有利于工作液蒸汽冷凝于气溶胶颗粒上形成液滴,而两者之间的温差不仅会影响隔热段的温度分布,还会导致流场中工作液蒸汽的过饱和度分布不同,进而影响气溶胶颗粒的生长率^[29]。

Baltzer等^[30]通过将饱和器温度固定在39℃、将冷凝器温度在6~16℃之间调节变化的方式,开展了工作液蒸汽过饱和度的研究。实验结果表明,在恒定饱和器温度下,较低的冷凝器温度会带来较高的过饱和度,在此情况下有助于更小粒子的活化生长。

Fernandez^[31]和Stolzenburg^[32]研究了隔热段的温度变化对过饱和度的影响并发现,当隔热段温度呈线性变化时,其附近的流体饱和比接近1,这对气溶胶颗粒的成核是无效的。而当隔热段温度呈阶跃变化时,其附近流体最大饱和比则远高于1。然而在实际情况中,隔热段的温度变化呈线性趋势将是不可避免,此时可通过使用鞘气来消除隔热段的影响。因此在其它条件保持不变的情况下,通过对饱和腔和冷凝腔的温度差进行适当调谐来调整粒子生长装置中的流场分布,进而提升CPC的检测性能,也可以通过调整结构来间接调整生长温度以达到提升检测性能的目的。

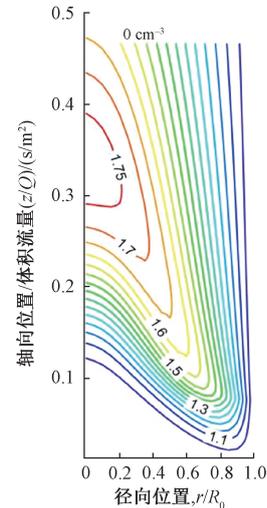
2) 接触角

接触角是两相交界处的接触夹角,它是一种工作液对颗粒润湿性的指示。化学组成不同的颗粒和不同的工作液之间具有不同的接触角,它直接影响了CPC的检测性能。Giechaskiel等^[33]研究了丁醇基CPC中粒子化学组成对计数效率的影响,测试了柴油废气、金刚砂油颗粒、四氯化碳颗粒等不同的气溶胶颗粒,发现丁醇对不溶性颗粒的接触角取决于颗粒的化学组成、颗粒直径和CPC饱和腔与冷凝腔的温差,并且在较低温差下,计数效率对粒子化学组成的依赖性更强。Chen^[34]用环境颗粒、CH₄和C₂H₄颗粒测试CPC, Iidak等^[35]实验测量了乙二醇、二甘醇、丙二醇和油酸对氯化钠、硫酸铵和银颗粒的活化效率,均得出了和Giechaskiel相同的结论。以上实验表明,在对不同种类颗粒的检测时,根据其理化性质选择合适的工作液才

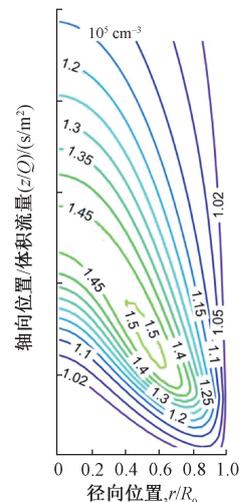
是影响计数效率的根本因素。

3) 颗粒浓度

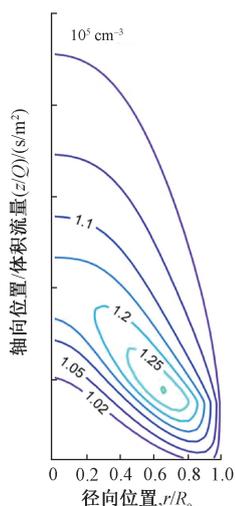
颗粒生长阶段发生的冷凝放热和蒸汽损耗会降低蒸汽的过饱和峰值,而颗粒浓度越高,该效应也就越显著,从而导致活化的临界粒径较高,形成的液滴直径较小^[36]。为了将浓度效应带来的影响降到最低,粒子生长装置可以使用更小的管径或是间隔更小的平行板如图5所示,并且结合采样气流稀释系统^[26]。Hama等^[37]将TSI 3790 CPC暴露于100 h以上的直径80 nm、数量浓度10⁶/cm³的碳颗粒气流中进行高浓度负荷加速耐久性试验,实验测得经过加速耐久性试验后的CPC对于23, 41, 55 nm处的评估用颗粒的检测效率保持不变。因此高气溶胶颗粒浓度虽然会降低CPC的计数效率,但是长时间的高颗粒浓度气流的检测一般不会导致其计数效率的漂移。



(a) 任意管径, 无颗粒
(a) Any pipe diameter, no particles



(b) 管径4.8 mm, 浓度为10⁵/cm³的40 nm颗粒
(b) Pipe diameter 4.8 mm, 40 nm particles with a concentration of 10⁵/cm³



(c) 管径9.5 mm, 浓度为 $10^5/\text{cm}^3$ 的40 nm颗粒
 (c) Pipe diameter 9.5 mm, 40 nm particles with a concentration of $10^5/\text{cm}^3$

图5 在100%相对湿度和20°C条件下生长段的过饱和度等值线图^[36]

Fig. 5 Contour plot of supersaturation of growth section at 100% RH and 20°C^[36]

4) 各因素的交互作用

除了单因素的影响之外,研究人员还发现一些因素对CPC检测性能有交互影响的作用。陈龙飞课题组以氯化钠颗粒为粒子源,采用响应曲面实验设计方法,研究了多重因素对CPC切割粒径的影响^[38-39]。结果表明,饱和器温度和冷凝器温度对切割粒径的影响大于毛细管流量和总流量,且冷凝器的温度变化对切割粒径的影响明显大于饱和器的温度变化;采样器流速与冷凝器流速对切割粒径的交互影响显著——采样器流速和冷凝器流速之间存在流速差时计数效率最优,高毛细管流速能够为气溶胶流创造更宽的扩散区,使更多的颗粒进入壁面附近的过饱和区;根据方差分析,切割粒径影响因素按影响程度由高到低排序依次是:冷凝器温度、饱和器温度、总流量、毛细管流量。Mordas等^[40]研究了冷凝器和饱和器温差与气溶胶颗粒浓度对CPC中颗粒成核的交互影响,他发现冷凝器和饱和器温差高于39°C时,工作液发生了均质成核现象,这将造成CPC的假计数,严重影响CPC的计数效率;但当气溶胶颗粒数量浓度高于4 000/ cm^3 时,均质成核现象消失。因此在防止气溶胶颗粒浓度过高导致CPC计数效率降低的前提下,冷凝器和饱和器的温差不宜过高。

5) 其它因素

还有一些容易被人们忽视的因素也会影响CPC的检测性能。Hermann等^[41]研究了压力对TSI 7610 CPC计数效率的影响,在17 K的标准温差下,随着操作压力从1 000 hPa降低到60 hPa,CPC的切割粒径从20 nm减

小到11.5 nm,最大计数效率从30%增大到100%,由此可见在一定范围内降低操作压力可以提升CPC的检测性能。Thomas等^[42]提出采样气体成分不同时,其传热和传质速率会有差异,这会造成生长段内气体的过饱和度的不同,因此测量了具有不同热物理性质的气体混合物的CPC活化效率,实验表明,通过向气溶胶气流中加入约0.2摩尔分数的氦气可以提高8 nm以下颗粒的活化效率,这是由于氦气的加入所带来的混合气传热速率增大所导致的。可溶性粒子和不可溶性粒子在不同湿度下的活化效率差异很大,Tauber等^[43]分析了丁醇基CPC对氯化钠和银纳米粒子在不同湿度下的活化效率,发现氯化钠颗粒的活化效率随着相对湿度的提高而增强,这也导致氯化钠颗粒在10 nm尺寸以下时对湿度的强依赖性,这种湿度依赖性在银粒子上并没有被发现。可见对于可溶性粒子的检测,环境湿度对于CPC计数效率的影响是很大的。

2 CPC校准技术的现状

CPC通过对颗粒物产生的电脉冲信号进行计数而实现对颗粒物数量浓度的测量^[44],计算式如式(1)所示。

$$C = \frac{N}{tQ} \quad (1)$$

式中: C 为数量浓度测量值(个/ cm^3); N 为电压脉冲信号计数(个); t 为采样时间(s); Q 为采样流量(cm^3/s)。

国际上CPC校准的趋势向着小颗粒、低浓度方向发展,在欧六排放标准中CPC作为粒子数量浓度的指定检测仪器,其校准技术的研究具有重大意义。最早期的CPC校准技术要追溯到Aitken的手工算法以及Nolan和Pollak发明的管桥校准装置,这里我们不再对其进行探讨。目前比较主流的CPC校准方法有3种:微观粒子计数法、气溶胶静电计法和标准CPC法。对于微观粒子计数法,是通过在过滤器上定量收集流动的气溶胶,并通过扫描电子显微镜计数收集的颗粒数量来确定气溶胶浓度的,鉴于其校准过程中变量的复杂性导致测量不确定度较大、操作难度较高等因素^[45],这种校准方法并不常用。因此我们主要针对气溶胶静电计法和标准CPC法这两种方法进行讨论,其次我们还介绍了一种新的CPC校准工具——喷墨水溶胶发生器。

气溶胶静电计法是最早提出并被沿用至今的CPC校准方法,也是目前国际公认的颗粒计数最高标准,测量结果可溯源至电流。其原理为:当带有单一电荷的气溶胶颗粒进入采样口后,颗粒被截流在法拉第杯内的高效滤筒,由于空间电荷效应,颗粒表面的电荷会被释放于法拉第杯中,形成可测量的电流,而颗粒浓度可

通过电流、采样流量值计算得到。采用气溶胶静电计法校准 CPC 的方法最早是由 Liu 和 Pui 提出,校准技术路线和装置可由图 6 表示。气溶胶发生器能发出单分散标准粒子,经过扩散干燥器去水后进入气溶胶中和器达到玻尔兹曼电荷平衡,再经过气溶胶电迁移分离器,最终产生表面带有一定电荷的固定粒径的单分散气溶胶粒子。通过稀释、补充洁净空气等技术手段,使气溶胶分配器出口处的颗粒浓度达到动态平衡,并以特定流速流经待校准的 CPC 和已校准的气溶胶静电计。最后通过对气溶胶静电计法与 CPC 结果的比对,完成对 CPC 的校准^[44]。早期 Kesten 等^[46]就用这种方法对 TSI 3025 CPC 进行了校准,气溶胶使用了 2~20 nm 的氯化钠和银粒子。为了减小实验过程中的颗粒损失,他采用了较大的气溶胶流量(1.5 L/min)和较短的气溶胶气道(小于 10 cm)。Collins 等^[47]针对高粒子浓度下的校准提出了一种利用朗伯 W 函数求解 CPC 理论符合率的方法,该方法基于泊松过程来校正 CPC 中重合的固有效应,对于 TSI 3 760 A CPC 在 $8 \times 10^4 / \text{cm}^3$ 浓度下的测量平均误差与标准气溶胶静电计相比仅有 4%。Chung 等^[48]对比分析了使用喷雾型气溶胶发生器和煤烟型气溶胶发生器作为粒子源校准的 CPC 对纳米粒子数浓度和线性度等分布参数的影响。研究发现,用喷雾型气溶胶发生器校准时 CPC 具有更高的计数效率,这表明相比煤烟型气溶胶发生器,喷雾型气溶胶发生器可以发生更大尺寸的颗粒。

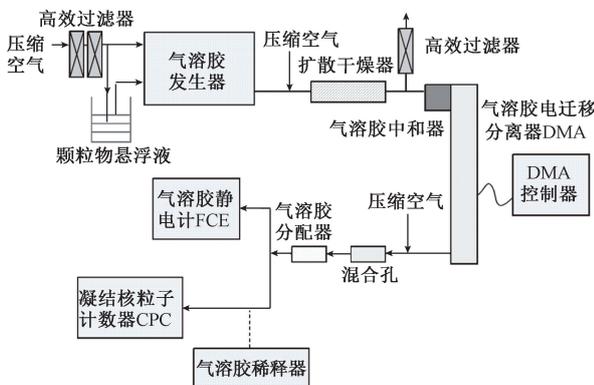


图6 CPC校准装置(气溶胶静电计法)^[44]

Fig. 6 CPC calibration device (aerosol electrometer method)^[44]

标准 CPC 法通过将待校准 CPC 与已校准 CPC 的比对,完成对 CPC 的校准。其校准装置与图 6 基本一致,区别是将图中的气溶胶静电计替换成标准 CPC。这里使用的标准 CPC 通常都是用气溶胶静电计校准完成的。Rose 等^[49]对连续流云凝结核粒子计数器进行了校准实验和测量不确定度评估,有效水蒸气过饱和度(S_{eff} ,取值范围:0.05~1.4%)由测量的干燥颗粒活化直径和科勒

模型计算确定。结果表明,在高 S_{eff} 时,测量结果与理论计算之间的相对标准偏差小于 10%;但当 $S_{\text{eff}} \leq 0.1\%$ 时,相对标准偏差超过了 40%。因此在低 S_{eff} 时,高精度云凝结核粒子计数器需要更精确的实验校准。在 Kuwata 等^[50]对云凝结核粒子计数器的校准研究中还提到,当使用 Pitzer 模型来计算水的活性时,硫酸铵和氯化钠颗粒的计算值均在 2% 相对不确定度范围内,这说明使用 Pitzer 模型进行理论计算时给出了最准确的 S_{eff} 。Giechaskiel 等^[51]评估了气溶胶化学组成对 CPC 校准结果的影响。对比了在不同材料颗粒下的计数效率曲线,结果显示在计数效率大于 0.9 时测量不确定度为 0.1,并且发现在粒径 23 nm 处的计数效率受颗粒化学组成影响较大,这与 Wang 等^[52]在对发动机尾气凝结核粒子计数器校准过程中的发现基本一致。

Fletcher 等^[45]对微观粒子计数法、气溶胶静电计法和标准 CPC 法这 3 种 CPC 校准技术做了综合性的实验对比。实验发现,由于气溶胶发生器发出的粒子可能含有多聚体,此时使用气溶胶静电计法或标准 CPC 法的测量结果均会受其影响,通过使用喷雾型气溶胶发生器可以将这种影响降至最低。气溶胶静电计测量值和标准 CPC 测量值的不确定度基本相近,但当颗粒浓度高于 $5000 / \text{cm}^3$ 时标准 CPC 的不确定度略高,约为 5%。气溶胶静电计测量值和扫描电子显微镜测量值在浓度为 $3000 / \text{cm}^3$ 到 $5000 / \text{cm}^3$ 范围内的测量不确定度相近;高于 $5000 / \text{cm}^3$ 时气溶胶静电计的不确定度更低;低于 $3000 / \text{cm}^3$ 时扫描电子显微镜的不确定度更低,尤其是在极低浓度下气溶胶静电计测量不确定度呈指数型增长,这是由于在低浓度下总电荷数量低至气溶胶静电计的检测下限而无法对其进行测量所导致的。扫描电子显微镜在 10 组不同浓度下的气溶胶测试实验中的浓度检测结果均低于其它两种方法,其在所有浓度下都有约 3% 的测量不确定度。

上述几种方法都是通过气溶胶发生器发出气溶胶颗粒,用待校准的 CPC 和对比仪器同时对气溶胶气流进行测量对比进行校准的。Iida 等^[53]研制的喷墨气溶胶发生器能够以精确的特定气溶胶生成速率生成粒径范围为 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ 的高度单分散的固体或液体气溶胶颗粒,用它校准 CPC 可以省去气溶胶电迁移分离器的筛分环节和标准仪器的测量环节,直接用待校准的 CPC 对比喷墨气溶胶发生器的标称数据即可。Kesavan 等^[54]用粒度分析仪对喷墨气溶胶发生器的准确性做了测试。对于 $2 \sim 13.3 \mu\text{m}$ 范围内的粒子,相对检测效率的比率(实际粒子数与喷墨气溶胶发生器标称生成的粒子数的比率)约为 99.3%,然而对于 $0.95 \sim 2 \mu\text{m}$ 范围内的粒子,相对检测效率稍低(下降约 2%)。

3 CPC的性能及其他应用

3.1 性能测试

在前面的研究中我们探讨了CPC的检测性能受到诸如温度、气溶胶浓度、气溶胶化学组成等因素的影响,这里我们将讨论不同类型的CPC在面临一些典型的测试情况时其检测性能将会有怎样的表现。

1) 实验室环境

实验室中的环境相对稳定,对温度、气溶胶浓度等因素的控制更加严苛,因此在实验室中对CPC进行测试能够得到十分准确的实验结果。

在先前的介绍中,醇类是一种非常适合作为CPC工作液的物质。丁醇是最早作为工作液应用于CPC中的,丁醇基CPC是发展最久、最成熟的CPC。Kangasluoma等^[55]对丁醇基TSI 3772 CPC以及它的增强型3777 CPC进行了性能评估。他首先重设了3772 CPC的饱和器与冷凝器之间的温差,发现更大的温差使CPC的最低检测粒径降至1.5 nm。Tauber等^[56]的实验进一步证明冷凝器的温度变化对检测粒径的影响更大一些。3777 CPC就是通过设定合适的饱和器与冷凝器温度来实现对亚3 nm粒子计数的,尤其是针对一些类似于氧化钨的无机物颗粒其检测下限低至1.3 nm^[57]。3777 CPC相比3772 CPC还有更短的响应时间,这样的区别是由两种CPC不同形状的层流剖面导致的^[58]。二甘醇基CPC在特定材料的小颗粒检测有着更为优异的性能。Brilke等^[59]的研究中证实,在1~4 nm单电荷铵盐颗粒检测实验中,二甘醇基TSI 3776 CPC的检测效率高出了丁醇基CPC近30%。

水基CPC是以丁醇基CPC为基础发展而来的,水基TSI 3785 CPC切割粒径仅有5 nm,并且检测效率几乎不受环境湿度的影响。Liu等^[60]发现3785 CPC对超纯油颗粒的切割粒径非常大(50 nm),这几乎是蔗糖颗粒(4.7 nm)和银颗粒(5.6 nm)的10倍,Petaja等^[61]对这一现象的解释是采样粒子在水中的溶解度直接影响了检测效率。

2) 实际测量环境

在实际测量情况中,CPC面临更加复杂的因素,这些因素均会或多或少地影响CPC的检测性能,因此在实际情况中的测试对于CPC来说是一项兼具实用性和挑战性的任务。以高速公路的尾气监测为例,Lida等^[62]和Lee等^[63]对比测量了高速公路附近的高颗粒浓度空气。实验发现对于直径 ≥ 5 nm的气溶胶颗粒,丁醇基CPC和水基CPC的计数效率基本一致;但对于3 nm的气溶胶颗粒,丁醇基CPC有更高的计数效率,这样的差异是由于汽油颗粒对两种不同工作液的接触角不同所导致的。Zervas等^[64]补充到,高速公路隧道的背景粒子过于复杂

还会导致CPC在低浓度时的测量效果变差。尤其是在高速公路的顺风处,由于外界风速的不一致性导致了颗粒浓度的不稳定,使得测量不确定度较高^[65]。

3.2 其他应用

在一些特定的测量需求下,CPC需要与其它仪器组合测量来达到检测目的。最常用的就是CPC与气溶胶电迁移分离器(differential mobility analyser, DMA)组合,实现对气溶胶粒径分布的测量。测量原理为:气溶胶样品首先经由放电装置(X射线、辐射源或电晕放电)达到电荷玻尔兹曼平衡后以恒定流速进入DMA,由于DMA中具有均匀电场,带电气溶胶样品会在电场方向以一定的速度移动。颗粒的电迁移率与其粒径大小密切相关,因此通过改变电压可得到带电颗粒电迁移的范围,进而得到颗粒的粒径及分布^[66-67]。Feldpausch等^[68]用这套装置描述了大气环境中20~100 nm的气溶胶粒径分布曲线,得出该分布与正态分布基本一致。将CPC与电称低压冲击器(electrical low pressure impactor, ELPI)结合同样可以达到测量粒径分布的效果,通过同时改变ELPI的压力和流量来控制测量截止粒径。与CPC的结合可以弥补ELPI粒径检测下限较高的缺陷,达到检测30 nm以下颗粒分布的目的^[69]。

为了实现对小粒径颗粒的检测,研究人员做了不同的尝试。Kuang等课题组为了实现1 nm气溶胶粒子的探测^[70-71],提出了扫描迁移率粒子谱仪,基本结构如图7所示。

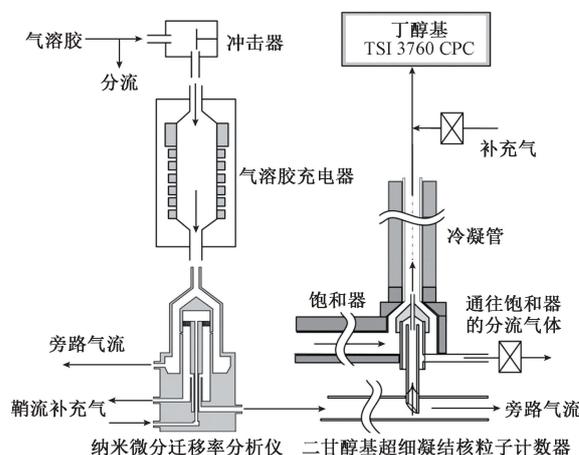


图7 扫描迁移率粒子谱仪结构示意图^[70]

Fig. 7 Structure diagram of scanning mobility particle spectrometer^[70]

该装置包括一个气溶胶充电器、一个TSI 3085纳米微分迁移率分析仪、一个二甘醇基超细凝结核粒子计数器和一个常规丁醇基CPC。工作时气溶胶粒子首先进入气溶胶充电器中以最大化带电粒子浓度,随后纳米微分

迁移率分析仪对充电后的粒子进行筛分,选择出带负电的粒子,这是由于二甘醇对于带负电粒子的活化效率高,高于带正电的粒子,筛分后的粒子依次进入之后的两种CPC进行两次生长。检测结果表明其在1.39,0.89 nm几何直径下的检测效率分别37%和23%。Kim等^[72]尝试利用光子晶体显微镜与CPC组成的系统来检测1 nm的颗粒,在成核温度为16.7℃和过饱和度为14.3时计数效率为0.5%。

Lewis等^[73]在CPC商用后不久提出了电喷雾凝结核粒子计数器,这是一种用于大分子检测的分子计数液相色谱检测器。工作时,色谱流出物被电喷雾、中和,并随着气流进入CPC检测装置。当用作蛋白质尺寸排阻分离的检测实验时,其检测下限低至0.1 μg/mL。Kulmala等^[74]研制的凝结核粒子计数电池(condensation particle counter battery, CPCB)和Wang等^[75]的纳米云凝结核粒子计数器为研究大气纳米粒子活化特性提供了新的思路,CPCB由4个独立CPC组成,实验团队针对不同工作液、冷凝器和饱和器温度,在实验条件下实现了对大气中不同种类气溶胶粒子的计数效率和截止尺寸的特征。

4 结 论

本文综合讨论了自1980年CPC成功商用以来40年间CPC的研发改进和校准技术的进展,基于前文的讨论研究,对于今后CPC测量精度的提升以及新方向的发展,提出了以下的改进重点:

1) CPC的切割粒径依赖于气溶胶颗粒和工作液的物理和化学性质,针对不同化学组成的颗粒,使用合适的工作液是显著提高测量精度的最优办法。

2) 选择适当的饱和器与冷凝器温差可以最大化气溶胶粒子的生长率,其中冷凝器的温度变化对气溶胶粒子生长的影响更大。

3) 使用鞘气结构可以将气溶胶颗粒的损失降至最低,同时还为气溶胶颗粒的生长提供了良好的工作液蒸汽过饱和区。

4) 应尽可能的减小CPC生长段的物理尺寸,过大的管径或是过宽的壁间距均会降低生长段中工作液蒸汽的过饱和度。

5) 采样气流中颗粒物浓度过高会降低工作液蒸汽的过饱和度,进而影响CPC计数效率,可以简单地通过对采样气流稀释来解决浓度过高对CPC带来的计数效率的影响。

6) 隔热层的厚度和热传导率对粒子生长器中的过饱和度和分布曲线影响很大,为了达到良好的粒子生长效果,应该选择热传导率低、厚度小的隔热层。

7) 毛细管中的采样气流速和鞘气流速之间存在流速

差时CPC的计数效率最优,高毛细管流速能够为气溶胶颗粒的长大创造更宽的扩散区,使更多的颗粒进入壁面附近的过饱和区。

8) 在一定范围内降低操作压力可以提升CPC的计数效率。

9) 湿度对CPC检测效率的影响不是绝对的,这取决于气溶胶颗粒的吸湿性质以及与水蒸气的接触角。

10) 校准过程中可以通过使用较大的气溶胶流量或是缩短气溶胶气道来减小颗粒的损失。

11) 应尽可能减小气溶胶发生器发生的少量多聚体颗粒对校准结果的影响,喷雾型气溶胶发生器是一个不错的选择。

12) 尽可能使用与测量环境相同的测试条件对CPC进行校准。

参考文献

- [1] 朱传雨,刘建国,陆亦怀,等. 基于双口RAM的高速大容量气溶胶空气动力学粒径信息提取[J]. 仪器仪表学报, 2010, 31(10): 2168-2173.
ZHU CH Y, LIU J G, LU Y H, et al. High-speed and large-capacity information extraction of aerosol aerodynamic particle diameter using dual-port RAM [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2010, 31(10): 2168-2173.
- [2] 钟琪,王文,王哲,等. 新型大气颗粒物自动换膜采样装置研究[J]. 电子测量与仪器学报, 2018, 32(4): 7-12.
ZHONG Q, WANG W, WANG ZH, et al. Research on automatic film-changing sampler for airborne particulate matter [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2018, 32(4): 7-12.
- [3] 张敏,周鑫玲,王向军,等. 基于光散射原理的尘埃粒子检测仪[J]. 仪器仪表学报, 2005, 26(12): 1298-1301.
ZHANG M, ZHOU X L, WANG X J, et al. The particle detector based on principle of light scattering [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2005, 26(12): 1298-1301.
- [4] YANG Y, YU T, ZHANG J, et al. On the performance of an aerosol electrometer with enhanced detection limit [J]. Sensors, 2018, 18(11): 3889.
- [5] YU T, YANG Y, LIU J, et al. Design and evaluation of a unipolar aerosol particle charger with built-in electrostatic precipitator [J]. Instrumentation Science & Technology, 2018, 46(3): 326-347.
- [6] PARK S S, LEE C J, KIM S W, et al. A novel ultrafine particle measurement system with an electrometer [C]. Symposium on Circuits & Systems IEEE, 2005: 227-230.

- [7] INTRA P, TIPPAYAWONG N. Development and evaluation of a faraday cup electrometer for measuring and sampling atmospheric ions and charged aerosols [J]. *Particulate Science and Technology*, 2015, 33 (3): 257-263.
- [8] TAKEGAWA N, IIDA K, SAKURAI H. Modification and laboratory evaluation of a TSI ultrafine condensation particle counter (Model 3776) for airborne measurements [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2017, 51(2): 235-245.
- [9] SAGHAFIFAR H, KURTEN A, CURTIUS J, et al. Characterization of a modified expansion condensation particle counter for detection of nanometer-sized particles [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2009, 43(8): 767-780.
- [10] AGARWAL J K, SEM G J. Continuous flow, single-particle-counting condensation nucleus counter [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1980, 11(4): 343-357.
- [11] SEM G J. Design and performance characteristics of three continuous-flow condensation particle counters: A summary [J]. *Atmospheric Research*, 2002, 62(3-4): 267-294.
- [12] STOLZENBURG M R, MCMURRY P H. An ultrafine aerosol condensation nucleus counter [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1991, 14(1): 48-65.
- [13] MORDAS G, KULMALA M, PETÄJÄ T, et al. Design and performance characteristics of a condensation particle counter UF-02proto [J]. *Boreal Environment Research*, 2005, 10(6): 543-552.
- [14] MORDAS G, ULEVICIUS V, PLAUSKAITE K, et al. Validation of the condensation particle counter UF-02M in laboratory and ambient conditions [J]. *Lithuanian Journal of Physics*, 2013, 53(3): 175-182.
- [15] COLLINGS N, RONGCHAI K, SYMONDS J P R. A condensation particle counter insensitive to volatile particles [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2014, 73: 27-38.
- [16] YOO S J, KWON H B, KANG D H, et al. A Mems-based condensation particle counter for accurate and real-time monitoring of airborne nanoparticles at points of interest [C]. 2019 IEEE 32nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2019: 504-506.
- [17] YOO S J, KWON H B, HONG U S, et al. Microelectromechanical-system-based condensation particle counter for real-time monitoring of airborne ultrafine particles [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12(10): 5335-5345.
- [18] WIMMER D, LEHTIPALO K, FRANCHIN A, et al. Characterization of diethylene glycol-condensation particle counters for detection of sub-3 nm particles [J]. *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, 2013, 1527: 204-207.
- [19] KUANG C. A diethylene glycol condensation particle counter for rapid sizing of sub-3 nm atmospheric clusters [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2018, 52(10): 1112-1119.
- [20] HERING S V, STOLZENBURG M R, QUANT F R, et al. A laminar-flow, water-based condensation particle counter (WCPC) [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2005, 39(7): 659-672.
- [21] BISWAS S, FINE P M, GELLER M D, et al. Performance evaluation of a recently developed water-based condensation particle counter [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2005, 39(5): 419-427.
- [22] HERING S V, LEWIS G S, SPIELMAN S R, et al. Detection near 1-nm with a laminar-flow, water-based condensation particle counter [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2017, 51(3): 354-362.
- [23] ROMAY F J, COLLINS A M, DICK W D, et al. Water-based single-flow mixing condensation particle counter [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2016, 50(12): 1320-1326.
- [24] BARMPOUNIS K, RANJITHKUMAR A, SCHMIDT-OTT A, et al. Enhancing the detection efficiency of condensation particle counters for sub-2 nm particles [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2018, 117: 44-53.
- [25] MORDAS G, PETÄJÄ T, ULEVICIUS V. Optimisation of the operation regimes for the water-based condensation particle counter [J]. *Lithuanian Journal of Physics*, 2012, 52(3): 253-260.
- [26] KNIBBS L D, DE DEAR R J, MORAWSKA L, et al. A simple and inexpensive dilution system for the TSI 3007 condensation particle counter [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(21): 4553-4557.
- [27] 张鑫, 陈龙飞, 梁志荣, 等. 凝聚核粒子计数器的理论研究及数值模拟 [J]. *科技导报*, 2015, 33(6): 73-78.
ZHANG X, CHEN L F, LIANG ZH R, et al. Theoretical investigation on condensation particle counter and its numerical simulation [J]. *Science & Technology Review*, 2015, 33(6): 73-78.
- [28] 张倩瑜, 于明州. 层流型凝聚核粒子生长器的设计与测试 [J]. *中国粉体技术*, 2020, 26(5): 7-13.
ZHANG Q Y, YU M ZH. Design and test of laminar condensed particle growth device [J]. *China Powder*

- Science and Technology, 2020, 26(5): 7-13.
- [29] REINISCH T, RADL S, BERGMANN A, et al. Effect of model details on the predicted saturation profiles in condensation particle counters [J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(8): 1625-1633.
- [30] BALTZER S, ONEL S, WEISS M, et al. Counting efficiency measurements for a new condensation particle counter [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2014, 70: 11-14.
- [31] FERNANDEZ D L M J. Effect of the finite width of the temperature transition in diffusive condensation particle counters [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2020, 54(12): 1492-1502.
- [32] STOLZENBURG M. Comments on "Effect of the finite width of the temperature transition in diffusive condensation particle counters" by J. Fernandez de la Mora [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2020, 54(12): 1503.
- [33] GIECHASKIEL B, WANG X, GILLILAND D, et al. The effect of particle chemical composition on the activation probability in n-butanol condensation particle counters [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2011, 42(1): 20-37.
- [34] CHEN L, ZHANG X, ZHANG C, et al. Experimental investigation of a condensation particle counter challenged by particles with varying wettability to working liquid [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, 17(11): 2743-2750.
- [35] IIDA K, STOLZENBURG M R, MCMURRY P H. Effect of working fluid on sub-2 nm particle detection with a laminar flow ultrafine condensation particle counter [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2009, 43(1): 81-96.
- [36] LEWIS G S, HERING S V. Minimizing concentration effects in water-based, laminar-flow condensation particle counters [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2013, 47(6): 645-654.
- [37] HAMA N, FUNATO K, SAKURAI H. Accelerated durability test of a condensation particle counter with high particle loading [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2014, 75: 17-21.
- [38] CHEN L, MA Y, GUO Y, et al. Quantifying the effects of operational parameters on the counting efficiency of a condensation particle counter using response surface design of experiments (DoE) [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2017, 106: 11-23.
- [39] 陈龙飞, 马越岗, 张鑫, 等. 影响凝聚核粒子计数器切割粒径的因素敏感性分析与经验公式构建[J]. *应用科技*, 2017, 44(5): 22-29.
- CHEN L F, MA Y G, ZHANG X, et al. Sensitivity analysis and empirical formula construction of factors influencing the cut-off size of condensation particle counter [J]. *Applied Science and Technology*, 2017, 44(5): 22-29.
- [40] MORDAS G, SIPILÄ M, KULMALA M. Nanometer particle detection by the condensation particle counter UF-02proto [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2008, 42(7): 521-527.
- [41] HERMANN M, ADLER S, CALDOW R, et al. Pressure-dependent efficiency of a condensation particle counter operated with FC-43 as working fluid [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2005, 36(11): 1322-1337.
- [42] THOMAS J M, CHEN X, MAIBER A, et al. Differential heat and mass transfer rate influences on the activation efficiency of laminar flow condensation particle counters [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 127: 740-750.
- [43] TAUBER C, BRILKE S, WLASITS P J, et al. Humidity effects on the detection of soluble and insoluble nanoparticles in butanol operated condensation particle counters [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12(7): 3659-3671.
- [44] 刘俊杰, 修宏宇, 国凯, 等. 凝结核粒子计数器的校准研究[J]. *中国计量*, 2015, 4: 100-102.
- LIU J J, XIU H Y, GUO K, et al. Calibration of condensation particle counter [J]. *China Metrology*, 2015, 4: 100-102.
- [45] FLETCHER R A, MULHOLLAND G W, WINCHESTER M R, et al. Calibration of a condensation particle counter using a NIST traceable method [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2009, 43(5): 425-441.
- [46] KESTEN J, REINEKING A, PORSTENDÖRFER J. Calibration of a TSI model 3025 ultrafine condensation particle counter [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1991, 15(2): 107-111.
- [47] COLLINS A M, DICK W D, ROMAY F J. A new coincidence correction method for condensation particle counters [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2013, 47(2): 177-182.
- [48] CHUNG M C, KIM M S, SUNG G S, et al. Comparison study on characteristics of nano-sized particle number distribution by using condensation particle counter calibrated with spray and soot type particle generation methods [J]. *International Journal of Automotive Technology*, 2012, 13(2): 293-300.
- [49] ROSE D, GUNTHER S S, MIKHAILOV E, et al. Calibration and measurement uncertainties of a

- continuous-flow cloud condensation nuclei counter (DMT-CCNC): CCN activation of ammonium sulfate and sodium chloride aerosol particles in theory and experiment [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(5): 1153-1179.
- [50] KUWATA M, KONDO Y. Measurements of particle masses of inorganic salt particles for calibration of cloud condensation nuclei counters [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(16): 5921-5932.
- [51] GIECHASKIEL B, WANG X, HORN H G, et al. Calibration of condensation particle counters for legislated vehicle number emission measurements [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2009, 43(12): 1164-1173.
- [52] WANG X, CALDOW R, SEM G J, et al. Evaluation of a condensation particle counter for vehicle emission measurement; Experimental procedure and effects of calibration aerosol material [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2010, 41(3): 306-318.
- [53] HIDA K, SAKURAI H, SAITO K, et al. Inkjet aerosol generator as monodisperse particle number standard [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2014, 48(8): 789-802.
- [54] KESAVAN J S, BOTTIGER J R, SCHEPERS D R, et al. Comparison of particle number counts measured with an ink jet aerosol generator and an aerodynamic particle sizer [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2014, 48(2): 219-227.
- [55] KANGASLUOMA J, AHONEN L, ATTOUI M, et al. Sub-3 nm particle detection with commercial TSI 3772 and airmodus A20 fine condensation particle counters [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2015, 49(8): 674-681.
- [56] TAUBER C, STEINER G, WINKLER P M. Counting efficiency determination from quantitative intercomparison between expansion and laminar flow type condensation particle counter [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2019, 53(3): 344-354.
- [57] JUHA K, SUSANNE H, DAVID P, et al. Characterization of three new condensation particle counters for sub-3 nm particle detection during the Helsinki CPC workshop: The ADI versatile water CPC, TSI 3777 nano enhancer and boosted TSI 3010 [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(6): 2271-2281.
- [58] ENROTH J, KANGASLUOMA J, KORHONEN F, et al. On the time response determination of condensation particle counters [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2018, 52(7): 778-787.
- [59] BRILKE S, RESCH J, LEIMINGER M, et al. Precision characterization of three ultrafine condensation particle counters using singly charged salt clusters in the 1-4 nm size range generated by a bipolar electrospray source [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2020, 54(4): 396-409.
- [60] LIU W, KAUFMAN S L, OSMONDSON B L, et al. Water-based condensation particle counters for environmental monitoring of ultrafine particles [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, 56(4): 444-455.
- [61] PETÄJÄ T, MORDAS G, MANNINEN H, et al. Detection efficiency of a water-based TSI condensation particle counter 3785 [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, 40(12): 1090-1097.
- [62] HIDA K, STOLZENBURG M R, MCMURRY P H, et al. An ultrafine, water-based condensation particle counter and its evaluation under field conditions [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2008, 42(10): 862-871.
- [63] LEE E S, POLIDORI A, KOCH M, et al. Water-based condensation particle counters comparison near a major freeway with significant heavy-duty diesel traffic [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 68: 151-161.
- [64] ZERVAS E, DORLHÈNE P, FORTI L, et al. Interlaboratory study of the exhaust gas particle number measurement using the condensation particle counter (CPC) [J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(6): 2426-2431.
- [65] ZHU Y, YU N, KUHN T, et al. Field comparison of P-Trak and condensation particle counters [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, 40(6): 422-430.
- [66] HONG K L, LEE H, AHN K H. Development of a new nano-particle sizer equipped with a 12 channel multi-port differential mobility analyzer and multi-condensation particle counters [J]. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2019: 1-26.
- [67] BAU S, NUVOLI J. Combining the particle size selector and a condensation particle counter to determine the number size distribution of airborne nanoparticles [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2019, 128: 22-33.
- [68] FELDPAUSCH P, FIEBIG M, FRITZSCHE L, et al. Measurement of ultrafine aerosol size distributions by a combination of diffusion screen separators and condensation particle counters [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2006, 37(5): 577-597.
- [69] TAKEGAWA N, MOTEKI N, KOIKE M, et al. Condensation particle counters combined with a low-pressure impactor for fast measurement of mode-segregated aerosol number concentration [J]. *Aerosol*

- Science and Technology, 2013, 47(10): 1059-1065.
- [70] JIANG J, CHEN M, KUANG C, et al. Electrical mobility spectrometer using a diethylene glycol condensation particle counter for measurement of aerosol size distributions down to 1 nm [J]. Aerosol Science and Technology, 2011, 45(4): 510-521.
- [71] KUANG C, CHEN M, MCMURRY P H, et al. Modification of laminar flow ultrafine condensation particle counters for the enhanced detection of 1 nm condensation nuclei [J]. Aerosol Science and Technology, 2012, 46(3): 309-315.
- [72] KIM S, SETO T, KUROMIYA Y, et al. Development of condensation particle counter for nucleation and growth study [J]. Nucleation and Atmospheric Aerosols, 2013, 1527: 200-203.
- [73] LEWIS K C, DOHMEIER D M, JORGENSON J W, et al. Electrospray-condensation particle counter: A molecule-counting LC detector for macromolecules [J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(14): 2285-2292.
- [74] KULMALA M, MORDAS G, PETÄJÄ T, et al. The condensation particle counter battery (CPCB): A new tool to investigate the activation properties of nanoparticles [J]. Journal of Aerosol Science, 2007, 38(3): 289-304.
- [75] WANG Z, SU H, WANG X, et al. Scanning supersaturation condensation particle counter applied as a nano-CCN counter for size-resolved analysis of the hygroscopicity and

chemical composition of nanoparticles [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2015, 8(5): 2161-2172.

作者简介



郭皓天, 2019年于西安邮电大学获得学士学位, 现为太原理工大学在读研究生, 主要研究方向为复杂系统建模与多目标优化和气溶胶中颗粒测量技术研究。

E-mail: 13279401602@163.com

Guo Haotian received his B. Sc. degree from Xi'an University of Posts & Telecommunications in 2019. He is currently a master student at Taiyuan University of Technology. His main research interests include complex system modeling and multi objective optimization, and aerosol particle measurement technology.



刘俊杰 (通信作者), 1998年于太原理工大学获得学士学位, 2003年于北京化工大学获得硕士学位, 现为中国计量科学研究院副研究员, 主要研究方向为颗粒物计量技术和气溶胶中颗粒测量技术研究。

E-mail: liujj@nim.ac.cn

Liu Junjie (Corresponding author) received his B. Sc. degree from Taiyuan University of Technology in 1998, and received his M. Sc. degree from Beijing University of Chemical Technology in 2003. He is currently an associate research fellow at National Institute of Metrology China. His main research interests include metrology technology research of particulate matter and aerosol particle measurement technology.