



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101981429 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 200980111306. 1

代理人 杨晓光 张亚非

(22) 申请日 2009. 02. 04

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G01N 15/02 (2006. 01)

61/026, 592 2008. 02. 06 US

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

EP 1312911 A1, 2003. 05. 21, 说明书第
0016-0018 段、0028 段、图 1-6.

2010. 09. 28

CN 1609592 A, 2005. 04. 27, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/051234 2009. 02. 04

US 2007/0043520 A1, 2007. 02. 22, 全文.

WO 2005/100954 A1, 2005. 10. 27, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

W02009/098215 EN 2009. 08. 13

US 2006/0266132 A1, 2006. 11. 30, 全文.

审查员 张广平

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

专利权人 明尼苏达大学董事会

(72) 发明人 M·莫特勒 B·萨克微

M·林森布勒 M·沙弗尔

D·Y·H·裴 H·费斯安 王静

W·G·申

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

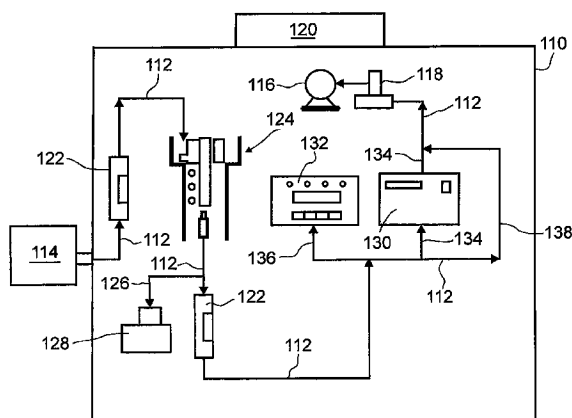
权利要求书3页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称

用于多维气溶胶表征的测量系统

(57) 摘要

提出了一种表征颗粒 (318) 总体的方法。所述方法可特别地用于表征微米颗粒或者纳米颗粒气溶胶。所述方法包括下述步骤:a) 在分类步骤, 选择一种总体, 其中所选择类型的颗粒 (318) 具有预先指定的迁移率 d_m ; b) 在计数步骤, 确定所选择类型的颗粒 (318) 的数量 N ; c) 在电荷确定步骤, 确定所选择类型的颗粒 (318) 的电荷 Q ; 和 d) 在评估步骤, 从电荷 Q 、数量 N 和迁移率 d_m 确定至少一个形态参数, 其中所述形态参数包括至少一条关于颗粒 (318) 的附聚状态的信息。



1. 一种表征颗粒 (318) 的总体的方法, 包括如下步骤:

a) 在分类步骤, 选择一种类型的所述总体, 其中所选择类型的所述颗粒 (318) 具有预先指定的迁移率 d_m , 其中采用分类器 (124);

b) 在计数步骤, 确定所选择类型的颗粒 (318) 的数量 N , 其中采用计数器 (130);

c) 在电荷确定步骤, 确定所选择类型的颗粒 (318) 的电荷 Q , 其中采用电荷计 (132); 以及

d) 在评估步骤, 从所述电荷 Q 、数量 N 和迁移率 d_m 确定至少一个形态参数, 其中所述形态参数包括至少一项关于所述颗粒 (318) 的附聚状态的信息, 其中采用校准器 (120),

其中线路系统 (112) 用于引导颗粒 (318) 流, 其中所述分类器 (124)、计数器 (130) 和电荷计 (132) 连至所述线路系统 (112), 其中所述计数器 (130) 和所述电荷计 (132) 被设置在所述线路系统 (112) 的并联支路 (134, 136) 上。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述颗粒 (318) 是微米颗粒和 / 或纳米颗粒。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述总体是气溶胶。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述颗粒 (318) 流是体积流和 / 或质量流。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述至少一个形态参数包括至少一个下面的信息项: 关于向形态附聚类型的分类的信息; 内部孔隙率和 / 或附聚物或者集合体孔隙率; 视在密度, 附聚物或者集合体密度; 每个颗粒 (318) 的初级颗粒 (316) 的数量; 初级颗粒尺寸 a ; 初级颗粒尺寸分布; 形状因子。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中, 所述向形态附聚类型的分类是松散附聚物、部分集合颗粒和集合体之间差别。

7. 根据权利要求 1 或 5 的方法, 其中在扫描过程中, 单独、成组或全部地重复地执行所述方法步骤, 其中在每次重复中选择不同类型的总体。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述方法步骤是步骤 a) 至 c)。

9. 根据权利要求 1 或 5 的方法, 其中在评估步骤中, 采用所述电荷 Q 、所述数量 N 和所述迁移率 d_m 以及所述形态参数之间的已知关系, 其中所述已知关系包括至少一个由经验、半经验或者分析装置确定的校准函数和 / 或校准曲线 (320、322、324)。

10. 根据权利要求 1 或 5 的方法, 其中从所述电荷 Q 和数量 N 形成灵敏度 S , 其中所述灵敏度 S 为电荷 Q 和数量 N 的函数。

11. 根据权利要求 1 或 5 的方法, 其中对于具有不同迁移率 d_m 的多个不同类型确定所述电荷 Q 和数量 N , 其中在确定所述形态参数的评估步骤中, 以所述形态参数参数化的拟合函数 (410) 被拟合至所述电荷 Q 和数量 N 和 / 或从所述电荷 Q 和数量 N 形成的灵敏度 S , 其中所述灵敏度 S 为所述电荷 Q 和数量 N 的函数。

12. 根据权利要求 1 或 5 的方法, 其中在采用所述形态参数的评估步骤中, 确定至少一个和变量 d_m 、 Q 和 N 不同的目标变量 X , 其中所述目标变量 X 至少部分表征所选择类型的颗粒 (318)。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述目标变量 X 包括至少一个下面的目标变量: 所述颗粒 (318) 的数量; 所述颗粒 (318) 的表面积; 所述颗粒 (318) 的体积; 所述颗粒 (318) 的质量; 所述颗粒 (318) 的形状因子; 每个附聚物的初级颗粒 (316) 的数量; 表面分布; 体积分布; 质量分布; 形状因子分布; 数量分布; 内部孔隙率和 / 或附聚物或者集合体孔隙

率；视在密度；附聚物或者集合体密度。

14. 根据权利要求13的方法，其中以具有不同迁移率 d_m 的不同类型重复至少所述方法步骤 a) 至 c)，其中在每种情形确定所述目标变量 X，其中确定目标变量分布。

15. 根据权利要求14的方法，其中，所述目标变量分布是作为所述迁移率 d_m 的函数的目标变量分布。

16. 根据权利要求1或5的方法，还包括采样步骤，在该采样步骤中，去除所选择类型的颗粒 (318) 的量，其中被去除的所述颗粒 (318) 的量被引入可选的表征方法中。

17. 根据权利要求16的方法，其中所述表征方法是成像方法。

18. 一种表征颗粒 (318) 的总体的装置 (110)，其中所述装置 (110) 包括如下元件：

a) 分类器 (124)，其被设计为选择一种类型的总体，其中所选择类型的颗粒 (318) 具有预先指定的迁移率 d_m ；

b) 计数器 (130)，其被设计为确定所选择类型的颗粒 (318) 的数量 N；

c) 电荷计 (132)，其被设计为确定所选择类型的颗粒 (318) 的电荷 Q；以及

d) 校准器 (120)，其被设计为从所述电荷 Q、数量 N 和迁移率 d_m 确定至少一个形态参数，其中所述形态参数包括至少一项关于所述颗粒 (318) 的附聚状态的信息，

其中所述装置 (110) 包括引导所述颗粒 (318) 流的线路系统 (112)，其中所述分类器 (124)、计数器 (130) 和电荷计 (132) 连至线路系统 (112)，其中所述计数器 (130) 和所述电荷计 (132) 被设置在所述线路系统 (112) 的第一并联支路 (134) 和第二并联支路 (136) 上。

19. 根据权利要求18的装置 (110)，其中所述颗粒 (318) 是微米颗粒和 / 或纳米颗粒。

20. 根据权利要求18的装置 (110)，其中所述总体是气溶胶。

21. 根据权利要求18的装置 (110)，其中所述颗粒 (318) 流是体积流和 / 或质量流。

22. 根据权利要求18的装置 (110)，其中已知或者能够设置连接所述计数器 (130) 的第一并联支路 (134) 中的第一部分流速与连接所述电荷计 (132) 的第二并联支路 (136) 中的第二部分流速之间的支路比值。

23. 根据权利要求22的装置 (110)，其中所述第一和第二部分流速相等。

24. 根据权利要求18或22的装置 (110)，还包括至少一个采样器 (128)，其中所述采样器 (128) 被设计为去除所选择类型的颗粒 (318) 的量并将其引入可选的表征方法中。

25. 根据权利要求24的装置 (110)，其中，所述至少一个采样器 (128) 是连至所述线路系统 (112) 的采样器 (128)。

26. 根据权利要求24的装置 (110)，其中，所述表征方法为脱机表征方法。

27. 根据权利要求24的装置 (110)，其中，所述表征方法是成像方法和 / 或化学分析。

28. 根据权利要求18或22的装置 (110)，其中所述分类器 (124) 具有至少一个下述装置：静电分类器、扩散分类器、冲击分类器、颗粒质谱仪。

29. 根据权利要求28的装置 (110)，其中所述静电分类器是微分迁移率分析器。

30. 根据权利要求18或22的装置 (110)，其中所述计数器 (130) 具有至少一个下述装置：冷凝颗粒计数器和 / 或冷凝核计数器；激光计数器；静电计数器，其被设计为从由带电的颗粒 (318) 所产生的电流获得颗粒数和 / 或颗粒流速。

31. 根据权利要求18或22的装置 (110)，还包括至少一个电荷状态发生器 (122)，其

中所述电荷状态发生器 (122) 被设计为对以下各项中的一个施加限定电荷状态 : 所述颗粒 (318), 以及所选择类型的颗粒 (318)。

32. 根据权利要求 31 的装置 (110), 其中, 所述至少一个电荷状态发生器 (122) 是至少一个连至所述分类器 (124) 的上游的电荷状态发生器 (122) 和 / 或至少一个连至所述分类器 (124) 的下游的电荷状态发生器 (122)。

33. 一种根据装置权利要求 18-32 中任一项的装置 (110) 的用途, 所述用途为在选自如下领域的领域中监视气溶胶 :

- 环境分析领域和 / 或工作场所保护或者毒理学领域 ;
- 过程控制领域, 其中采用基于使用至少一种气溶胶的方法, 其中通过所述装置 (110) 监视所述气溶胶。

用于多维气溶胶表征的测量系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表征颗粒总体的方法和装置。更特别是,所述颗粒可以为气溶胶颗粒,特别是微米颗粒和/或纳米颗粒。本发明还涉及所述装置在气溶胶监视中的用途。根据本发明的方法和装置可用于例如环境分析、工作场所防护或者过程监视领域。

背景技术

[0002] “气溶胶”为在下文使用通常是指固体和/或液体悬浮颗粒(在下文通常也称为“颗粒”)和气体介质特别是空气的混合物。一般地,本发明涉及表征颗粒的方法和装置。所述气溶胶特别是指颗粒处于微米范围即处于 $< 1000 \mu\text{m}$ 的范围,和/或甚至优选地处于纳米范围即处于 $< 1000\text{nm}$ 的范围的气溶胶。

[0003] 气溶胶的检验和表征在自然科学、技术、医药和日常生活的各种领域起到重要作用。例如,气溶胶和气溶胶颗粒的表面表征在环境分析和医药领域起到关键作用,这是因为气溶胶的表面分布和表面形态对例如纳米颗粒的毒性和例如气溶胶和纳米颗粒所引起的工作场所污染评价起到决定性的影响。

[0004] 对颗粒结构特别是附聚结构的了解对评价纳米颗粒的工作场所污染、用参数表示合成气态纳米颗粒时的吸入毒理学可能和过程控制是必要的。即时观测颗粒形态通常在例如气象学和气候研究或者气溶胶物理的许多其它领域非常受关注。

[0005] 特别是,气体携带纳米颗粒即尺寸例如 $< 1000\text{nm}$ 的颗粒或者别的微米颗粒即尺寸例如 $< 1000 \mu\text{m}$ 的颗粒常常呈所谓初级颗粒的附聚物或者集合体即烧结附聚物形式。附聚物的结构在这里以链和/或分岔或者可能甚至球形烧结的方式松散连接。

[0006] 为表征颗粒或者气溶胶,已经开发了大量的不同装置和方法,这些装置和方法能够即时或者脱机地重要表示颗粒特征。在下文,“脱机”测量在这里为其中与气流无关地例如以时间变换和/或在不同设备中进行测量的测量。相反,“即时”测量为直接且没有任何大的时间变换地进行的测量,例如实时测量或者至少几乎实时进行的测量。

[0007] 对这些颗粒的检测和计数在这里特别是纳米颗粒领域已经起到重要作用。已知并可市场购买大量的不同类型的颗粒计数器并且这些计数器基于不同的测量原理。例如,一种测量原理是基于通过光例如激光的检测。在WO 91/08459中公开了这种激光颗粒计数器的实例。用于超小颗粒的其它颗粒计数器或者颗粒检测器基于电荷效应,例如在WO 2007/000710A2中所公开的颗粒计数器。还已知其它即时测量技术例如基于散射光方法(例如散射激光)的即时测量技术。其它计数器和检测器基于静电原理例如在WO 2007/000710A2中公开的颗粒传感器。还可能采用所谓的凝结核粒子计数器或者凝结核粒子计数器(CPC)特别是为了能够检测甚至非常小的颗粒例如在纳米范围下部的颗粒,其采用常规的光技术较难实现。在这些计数器或者检测器中,例如通过沉积包含丁醇的冷凝物膜、通过在这些颗粒周围提供冷凝物套人工增加颗粒尺寸。以这种方式增加尺寸的颗粒然后可较易检测。US 4,790,650公开了冷凝颗粒计数器的实例。

[0008] 除了纯粹检测和计数颗粒以外,分类连同相应的颗粒检测也起作用。通常,通过根

据迁移率即颗粒速度和对颗粒作用的力的比率将颗粒分类或部分而以电力学方式对颗粒进行分类。对带电粒子而言,特别是在这里使用所谓的电迁移率(常常称作 Z),即颗粒速度与作用于颗粒的电场的比率。

[0009] 在液体或者流体(气体或者液体)中移动的体的迁移率通常用所谓的迁移率直径 d_m 表示,其通常也称为迁移率等效直径。其为在流体(例如所使用在载体气体)中具有所述迁移率的假想球的直径。

[0010] 开发了大量的装置和方法用于例如根据其迁移率划分即意味着分离颗粒。一个实例为所谓的微分迁移率分析器(DMA)。这些分析器通常为可变的电过滤器,其例如作为可变或者固定地预先指定的几何形状尺寸和/或可变或者固定地预先指定的电压的函数,仅仅允许颗粒流的特定电迁移率颗粒通过。在 WO 2007/016711A1 中公开了这些微分迁移率分析器的实例。这种分类器通常连至相应的计数器,其可直接计数具体滤出类型中的颗粒数或者浓度。通过这种方式例如可能通过改变类型而确定颗粒总体的浓度和颗粒尺寸分布。这样的仪器例如以小结构差异被称作“DMPS”仪器(微分迁移率粒径仪)、SMPS(扫描迁移率粒径仪)或者 FMPS(快迁移率粒径仪),而这些原理之间的差异在下文中是重要的。例如在 US2006/0284077A1、US 2004/0080321A1、GB 2378510A、GB 2347671A、GB 2346700A 或者 WO 99/41585 中公开了这样的直接连至测量仪器或者计数器的分类器系统的实例。

[0011] 因为带电颗粒或者颗粒流在现有技术已知的许多方法和装置中起到重要作用,所以开发了大量的能够在颗粒上产生限定电荷的大量装置。也在下文称为“电荷状态发生器”或者“充电器”的这些装置能够产生颗粒上例如特定的电荷分布(例如一个颗粒接受一个、两个或者多个正和/或负单元电荷的可能性)或者固定地预先指定数量的电荷。在 EP 1678802A2、WO 00/787447A1(与 DMA 和 CPC 相关联)或者 DE 19846656A1 中公开了这种装置的实例。如果产生相同数量的正和负电荷,则这样的电荷状态发生器通常也被称作例如 US 6145391 所公开的中和器。

[0012] 如上所述,在即时表征颗粒中,特别是气溶胶,通常假定球形等效颗粒尺寸。这是例如上述 DMPS、SMPS 和 FMPS 方法的基础,这是因为在这里总是使用迁移率直径 d_m 。但是,如果进一步使用确定的特征值其可能产生明显误差。例如,不能区分不同类型的附聚体。此外,直径误差还在颗粒体积的计算中起到三次幂的作用,并因此还例如在颗粒的质量计算中起到三次幂的作用(如果密度已知)。在确定质量浓度时所产生的误差是明显的。已知方法和装置的不精确在对颗粒表面面积的计算中也变得非常明显,其中直径误差起到两次幂的作用。这是已知方法和装置特别是在毒理学领域的明显缺陷,其中颗粒的表面积和表面分布起到重要作用。此外,采用已知的方法几乎不能检测到形状因素,其中例如棒形、球形、板形之间的差异或者相似形状的差异起作用。

[0013] 因此,采用商业可得的测量方法总体几乎不能即时确定初级颗粒直径、每个附聚体颗粒的初级颗粒数和附聚体的形状因子和其它结构特有参数。为确定这些参数,通常采用脱机测量方法,其中例如通过取样器从总体取得一些颗粒以将其用于其它表征方法。例如,这些其它表征方法可为成像表征方法例如扫描电子显微镜方法(SEM)、透射电子显微镜方法(TEM)或者原子力显微镜方法(AFM)。例如在 WO 2004/009243A1 或者 JP2007127427A 中公开了可从总体取得样品的这种取样器的实例。但是,所描述的脱机方法昂贵且耗时,并且特别是不能基于对表征的评价即时表征和/或控制例如过程参数、制造参数或者工作场

所保护领域的安全措施。

[0014] 其它的解决上述颗粒直径问题的方法基于在充电理论和关于对附聚体起作用的牵引力的理论的基础上确定颗粒直径的事实而非形态方法。可在 A. A. La11 等人的 Aerosol Science 37(2006)260-271 的“On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: I. Theoretical analysis”和 A. A. La11 等人的 Aerosol Science 37(2006)272-282 的“On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: II. Comparison of measurements and theory”找到这种理论或者半经验方法的实例。其中所描述的模型组合了通过 DMA 或者 SMPS 进行的迁移率分析和关于对附聚体作用的牵引力以及附聚体充电效率的计算。采用基于大量同时是限制的假设的理论方法。例如,假定附聚体包括初级颗粒。后者必须为球形并且具有提前已知的初级颗粒尺寸。另外,附聚体的表面必须可接触。这意味着初级颗粒不相互覆盖,其例如排除了初级颗粒显然熔合在一起的聚集体。所述方法因此不能应用于部分烧结的附聚物(附聚体)。总之,所描述的模型因此包括大量的基于模型的必须满足以使所述模型提供实际结果的限制和假设。

发明内容

[0015] 因此本发明的目的在于限定一种表征颗粒总体的方法和装置,其避免了已知方法和装置的上述缺陷。特别是,所述方法和装置应当能够即时确定取决于精确的颗粒几何形状的特征对象尺寸和/或这些对象尺寸的分布。

[0016] 通过具有独立权利要求特征的方法和装置实现所述目的。从属权利要求中描述了本发明的有利发展。所有权利要求中的措词在此包括在说明书中以供参考。

[0017] 本发明的基本思想在于组合本身已知的用于表征颗粒的装置和方法,从而在处理中可直接或者至少间接地获得至少一条形态信息。在下文称为“形态参数”的所述形态信息旨在包括关于颗粒附聚状态的一条形态信息,其更具体地是,颗粒是否以作为部分烧结集合体或者作为完全烧结集合体或者附聚物的松散烧结(例如链型或者分叉)附聚物的形式出现。因此,可例如划分为形态类型。但是,可选择地,或者另外,对于一条关于划分为形态附聚类型的信息,所述至少一个形态参数可包括其它信息。例如,形态参数可包括每个颗粒的初级颗粒数和/或具有初级颗粒尺寸 a 和/或初级颗粒尺寸分布和/或形状因子,所述形状因子区分例如板形、棒形、管形或者类似形态的因子。其还可包括内部孔隙率和/或附聚物或者集合体孔隙率和/或视在密度和/或附聚物或者集合体密度。下面将更详细解释实例。

[0018] 和已知的半经验和理论方法例如 A. A. La11 等人的上述公开相反,本发明因此提供了一种方法,其中不需要使用假设或者关于颗粒形态的已知信息,但是其中可以以形态方式区分松散烧结的附聚物、部分烧结的集合体或者完全烧结的即例如几乎球形的附聚物是否在这里出现。

[0019] 因此,提出了一种表征颗粒总体的方法。总体在这里为一定量的颗粒,优选固体颗粒和/或作为悬浮颗粒的液滴,其中所述量包括大量所述颗粒,优选大于 100,特别是大于 1000 个颗粒。所述颗粒总体可特别为气溶胶,即总体气体携带颗粒,例如空气中的颗粒。所

述颗粒可特别地为微米颗粒和 / 或优选地纳米颗粒。关于术语“气溶胶”和“微米颗粒”或者“纳米颗粒”的定义,可参考上述描述。

[0020] 根据本发明提出的方法包括下面描述的方法步骤,其优选以所描述的顺序进行。但是,不同于所描述的顺序也是可以的。还可以执行方法中未列出的其它步骤。还可能重复进行或者进行单独的方法步骤或者方法步骤组从而其至少部分地在时间上重叠。所述方法包括下述步骤:

[0021] a) 在分类步骤,选择总体类型,其中所选择类型的颗粒具有预先指定的迁移率 d_m 。

[0022] 关于术语“迁移率”,可参考上面的描述。“迁移率”以广义理解并且取决于用于分类的方法。一般地,术语是用于描述作为颗粒对力作用的反应所进行的运动状态和力本身之间的联系。其实例为比例常数。迁移率的准确定义可特别取决于所使用的分类方法。其实例为电迁移率。在扩散分离器中,其例如可为扩散等效直径,在纳米冲击器中,其可为冲击等效直径。其还可特别地为机械迁移率或者特别优选地为电动力学迁移率。但是,可选地或者另外,对于实际意义上的专有迁移率,还可采用和迁移率唯一相关的变量。因此,下文将采用同样以术语 d_m 表示的迁移率直径表示术语“迁移率”而不进一步限制可能的定义。如上所述,对于所述迁移率直径的假设为颗粒为具有迁移率直径 d_m 的球。

[0023] 当选择所述类型时,可选择固定地预先指定的迁移率。可选择或者另外地,实践中通常如此地,但是预先指定的迁移率将包括开、半开或者闭间隔迁移率,这是因为即使最精确的分类方法也总是具有某最小分辨率或者因为期望有意选择迁移率间隔。

[0024] 为进行分类步骤,如在下面对所述装置的描述中更详细地解释,原理上可能采用所有已知的分类方法和 / 或分类装置,例如在序言中所描述的现有技术已知的分类方法。特别优选采用例如采用 DMA 的静电分类方法。

[0025] “选择”在这里优选被理解为从总体分离所选择类型的剩余颗粒以分别采用所选择类型。例如,颗粒总体可出现于存储容器和 / 或线系统中,其中所选择类型例如输出至选择容器和 / 或线系统中。

[0026] b) 所提出的方法还包括计数步骤。在该计数步骤中,确定所选择类型的颗粒数量 N 。

[0027] “数”又可被理解为直接指的是若干有限量的所选择类型的数量。特别是如果例如可在封闭容器获得所选择类型的颗粒或者所选择类型以另一种方式封闭则其会是如此。可选地,或者另外地,但是对于所选择类型的绝对颗粒数的确定,还可是与数直接相关的变量,例如颗粒流速。如果可连续获得所选择类型例如以可连续获得的所选择类型的颗粒流的形式,则这一点特别有利。在这种情况下,颗粒流速即例如每单位时间流经流动线路的颗粒数、体积流速等可表示为数量 N 。

[0028] 为进行计数步骤,原理上可使用所有已知的计数方法,例如现有技术已知的上述计数方法。对于可能的实施例,可参考下面对装置或者示例性实施例的描述。

[0029] c) 在下一个方法步骤(电荷确定步骤)中,确定所选择类型颗粒的电荷 Q 。

[0030] 和颗粒数量 N 类似,又可确定绝对电荷,例如限定量的选定类型颗粒和 / 或在线系统的线路部分或者测量腔中所出现的绝对量颗粒的绝对电荷。如果已知总电荷或者颗粒的数量,则可在这里确定平均电荷。可选地或者除了总电荷以外,还可能和颗粒数量 N 类似地采用相关的变量,例如电流 I 或者电流密度。例如,可确定单位时间流过的电荷,即电流 I 。

特别是在其中可连续进行测量即例如可连续获得所选择类型的上述实例中这一点特别有利。这里,又可原理上采用现有技术已知的用于确定电荷的所有方法,例如上述方法。例如采用 NSAM 测量的电流 I 可直接用作“电荷 Q ”。对于其它可能的实施例,参考下面提到的对可能装置的描述。

[0031] 可采用自然机制例如颗粒之间的摩擦或者颗粒相互之间碰撞的影响以首先对所选择类型的颗粒施加电荷。如下面更详细地解释,但是特别优选执行分离的电荷产生步骤,其中建立所选择类型的限定电荷状态。

[0032] d) 在下一个方法步骤(评估步骤)中,从电荷 Q 、数量 N 和迁移率 d_m 确定所述至少一个形态参数。

[0033] 如上所述,形态参数包括关于颗粒附聚状态的形态信息。该形态参数例如可包括一个或多个数、向量、矩阵或者划分为形态类型的其它类型。特别优选的是,所述至少一个形态参数包括至少一个下面的信息项:关于划分为形态附聚类型的信息,特别是松散附聚物、部分集合颗粒和集合体之间的差别;每个颗粒的初级颗粒数;初级颗粒尺寸 a ;初级颗粒尺寸分布;形状因子。

[0034] 初级颗粒尺寸 a 在这里被理解为组成单独颗粒的初级颗粒的尺寸(其是指例如直径和/或半径)。通常可以常规方法例如通过脱机测量例如成像脱机测量确定这样的初级颗粒,因为特别是附聚物通常由例如圆形初级颗粒或者其它类型简单的容易确定(例如通过将圆和/或其它几何基本元素例如正方形和矩形与二维图像匹配的图像评估方法)的几何形状的初级颗粒构成。特别是对附聚物而言,可在第一次近似时假定初级颗粒表面积的总和形成颗粒总体的表面积和/或初级颗粒的体积总和形成颗粒总体的体积。类似地还可例如通过考虑平均初级颗粒尺寸或者颗粒中初级颗粒尺寸分布评估初级颗粒尺寸分布。

[0035] 如下面更详细地解释,可在变量 Q 、 N 和 d_m 以及形态尺寸之间建立至少非常唯一的关系。例如可通过经验、半经验或者分析或者理论考虑获得该关系。例如,该关系可以以单变量函数、多变量函数、曲线、数值表、电子表或者类似形式记录并用于方法步骤 d)。

[0036] 该评估步骤还可包括连续确定多个形态参数。例如,可采用变量 Q 、 N 和 d_m 之间的已知关系得出存在具体的形态类型,例如松散附聚的链式或者分叉状态。如下所解释,例如当对于预先指定的 d_m 已知具体的形态类型产生每颗粒数具体的颗粒流时可这样进行,结果是,如果实际测量了每个颗粒数的所述颗粒流,则一定存在所述类型。然后可从如下获知推断其它形态参数,即一定存在在常规方法中通常假定的但是在本发明方法中获得的形态类型。例如如下更详细地解释,校准函数可用于此目的。例如可通过对所确定的形态类型有效的校准函数,从变量 Q 、 N 和 d_m 确定初级颗粒尺寸 a 甚至初级颗粒尺寸分布。

[0037] 可采用所提出的方法极好地利用现有技术已知的方法和装置的上述问题。例如,所提出的方法能够特别地即时表征颗粒总体,这是因为基于可即时确定的形态参数,可确定大量的其它特征变量(下文称为“目标变量”),例如表面积、体积、每个附聚物或者集合体的初级颗粒数、内部孔隙率和/或附聚物或者集合体孔隙率、视在密度、附聚物或者集合体密度等等。因此可能从所测量的变量确定特别是纳米级附聚物的大量其它结构参数,可优选地不借助脱机分析实现这一点。因为现在存在从迁移率直径的简单小球模型至更实际的考虑形态方面的模型例如初级颗粒模型的变换,所以可能以比已知方法和装置高得多的精度确定目标变量。通过这种方式,可比常规方法好得多地预测或者评估特别是颗粒的毒

性、环境兼容性、反应性或者类似的性质。因为可即时进行测量,所以,此外,所提出的方法可在各种可获得的例如开环和 / 或闭环过程控制的测量设备中快捷而节省成本地进行而不会产生问题。

[0038] 可以以各种方法更有利地发展上面描述的基本形式的所提出方法。可单独或者联合实现下面描述的发展。

[0039] 例如,上面所描述的方法首先描述了确定分别选择的类型的形态参数。但是,如已经解释的,还可重复所述方法步骤。这一点特别是对于所谓的扫描是有用的,即其中一个接一个地选择其中迁移率 d_m 不同即至少不完全相符的迁移率的不同类型的方法。对于这些不同的类型,然后根据所描述的方法在每种情形确定所述形态参数,结果获得可确定作为迁移率 d_m 函数的初级颗粒尺寸分布。为此,可特别重复地执行方法步骤 a) 至 c)。可同样重复评估步骤或者可在后续总体评估步骤中评估在方法步骤 a) 至 c) 中所确定的所有变量并将其转换为形态参数的分布例如作为迁移率 d_m 函数的初级颗粒尺寸分布。如已经在上文所述,然后可从该分布推断大量的其它分布,例如表面分布、初级颗粒尺寸分布、体积分布、质量分布、形状因子分布或者类似的分布。

[0040] 同样地如上所述,在评估步骤可采用电荷 Q 、数量 N 和迁移率 d_m 以及形态参数之间的关系。所述已知关系例如可包括至少一个通过经验、半经验或者分析装置确定的评估函数(在下文也称为校准函数)。但是评估函数在这里不一定理解为通常意义上的函数,但是术语例如还可包括记录的校准值,例如记录在一个或多个表格或者矩阵中的校准值,和 / 或校准函数的多变量曲线,例如以形态参数(例如初级颗粒尺寸 a) 表征的多变量曲线。下面列出了确定校准函数的实例。

[0041] 特别可通过例如脱机方法确定在校准函数中使用的已知关系。但是可选地或者另外地还可通过即时方法确定所述关系。因为通过这种方式确定的已知关系可随后用在即时方法中,所以所提出方法的上述成本和时间优势没有降低。例如可采用多个测试颗粒确定已知的关系,其中例如可在脱机方法特别是在成像方法中确定测试颗粒的形态类型和 / 或初级颗粒尺寸 a 。可采用根据其中一个上述权利要求的具有方法步骤 a) 至 c) 的方法随后确定测试颗粒的变量 Q 、 N 和 d_m , 例如采用所获得的关于形态类型的获知通过变量 Q 、 N 和 d_m 之间的关系确定初级颗粒直径。例如采用拟合函数等等确定所述关系。

[0042] 如上所述,还特别优选所提出方法包括至少一个电荷产生步骤。在所述电荷产生步骤中,可建立所述颗粒和 / 或所选择类型的限定电荷状态。限定电荷状态在这里被理解是指其中已知颗粒的每个颗粒和 / 或所选择类型的每个颗粒的电荷,或者已知颗粒或者颗粒类型的电荷分布的状态。可借助如下事实获得电荷状态,即颗粒具有总体上不为零的电荷,或者根据便捷性,可建立总体的中性,从而正和负电荷总体上相互抵消。一些混淆的是,后一种情形常常被称作“中和”,这是因为总体上是中性的,尽管仍然存在带电电荷。

[0043] 同样例如如下面所述,在所提出的方法中在不同为位置可便利地产生电荷。例如,可特别是在分类步骤之前或者其中和 / 或电荷确定步骤之前或者其中执行电荷产生步骤。为执行电荷产生步骤,原理上可采用现有技术已知的所有方法确定限定的电荷状态,例如采用上述的现有技术已知的方法和装置特别是所谓的充电器。因此,例如,电荷产生步骤可包括采用电离颗粒或者电离颗粒束和 / 或采用电离辐射例如电离颗粒射线和 / 或电离电磁辐射。优选,颗粒的电荷产生步骤包括采用放射性辐射和 / 或电磁辐射。可以直接或者间接

地产生电荷。因此,可例如通过直接使颗粒电离,在颗粒中直接产生电荷和/或将电荷传输至所述颗粒。可选地或者另外地,可间接充电。因此,可在分离的载体内或者上例如在载体气体分子(如空气分子)上产生电荷并随后通过例如从充电载体向颗粒的扩散将电荷从充电载体传送至颗粒。后一原理通常称为“扩散充电”并且为本发明的优选充电机制。因此,扩散充电具有充电完全独立于颗粒材料的优点。通过扩散充电,通常将以和聚合物颗粒或者由其它类型的绝缘材料组成的颗粒相同的方式对银颗粒充电。通常,除了包括载体(例如载体气体),扩散充电器还包括一种或多种放射性材料,优选发射例如能够电离气体分子的 α -和/或 β 射线的射线的材料。例如,可指定 ^{85}Kr 和/或 ^{210}Po 。但是,另外地或者可选择地,可采用其它类型的电离射线和/或束和/或装置,例如伽马辐射和/或紫外辐射和/或电离颗粒束和/或等离子体。通常,还可在其它装置例如分类装置和/或确定电荷的装置中全部或者部分地集成充电器。

[0044] 为简化评估,首先可从电荷 Q 和数量 N 形成灵敏度 S 。如上所述,变量 Q 和 N 还可包括或者为与实际电荷或者数量直接相关的变量。例如,灵敏度可包括除以数量的电流。一般地,灵敏度 S 应当为电荷 Q 和数量 N 的预先指定的函数,特别是电荷 Q 和数量 N 的商。

[0045] 如上所述,例如可在评估步骤中使用电荷 Q 、数量 N 和迁移率 d_m 以及所述至少一个形态参数之间的关系。例如还可采用灵敏度 S 和迁移率 d_m 以及形态参数之间的关系而非上述关系。通过这种方式,甚至当仅仅划分单一类型即不采用扫描时也可确定形态参数。但是,可选地或者另外地,可进行扫描并随后通过拟合函数确定所述形态参数。在所述过程中确定迁移率 d_m 不同的多个不同类型的电荷 Q 和数量 N (或者灵敏度 S)。在确定初级颗粒尺寸 a 和/或其它形态尺寸参数的评估步骤中,以至少一个形态参数例如初级颗粒尺寸 a 参数化的拟合函数被拟合至电荷 Q 和数量 N 或者从电荷 Q 和数量 N 形成的灵敏度 S 以确定形态参数例如初级颗粒尺寸 a 。下面更详细地描述了这种拟合操作的实例。

[0046] 如上所述,形态参数的获知可用于确定其它表征颗粒总体并与形态相关的目标变量或者分布。至少部分表征所选择类型颗粒的所述目标变量 X 可例如包括颗粒的表面积或者所选择类型颗粒的表面积、所述颗粒的体积、所述颗粒的质量、所述颗粒的形状因子、每个颗粒或者附聚体的初级颗粒数或者类似可能的目标变量。这里,可确定所述目标变量使得其对迁移率 d_m 不同的不同类型是确定的,从而可借此确定目标变量特别是作为迁移率 d_m 函数的目标变量。

[0047] 如上所述,所提出的方法可特别用作即时方法,即在过程中接近实时而不需要为此目的明显中断所述过程(例如制造或者生产方法)地提供结果的方法。但是,所提出的方法可可选地通过脱机测量扩展。其例如可有利地进行基准测量、确定评价步骤的关系(如上所述)或者偶然监视工厂。为此,所提出的方法可有利地包括其中去除一些所选择类型颗粒的采样步骤。例如,可对每种所选择类型或者也仅对一种或多种特定的所选择类型去除颗粒。可以以可选的表征方法特别是脱机表征方法调查所去除的颗粒量。该表征方法可特别地为成像方法和/或化学分析方法。通过这种方式可采用光学显微镜方法、扫描电子显微镜方法、透射电子显微镜方法、原子力显微镜方法或者其它已知的成像方法或者这些成像方法的组合确定例如形态参数,如形态类型、初级颗粒尺寸等等。

[0048] 除了所提出的方法以外,还提出用于表征颗粒总体的装置。所述装置可设计为特别用于执行根据上述的一个或多个实施例的方法。关于可能的实施例和定义,因此可参考

上述描述。为执行这样的方法,所述装置可包括特别是控制器。所述控制器例如可为集中或者分散控制器形式,并且例如可包括电子控制器、特别是数据处理设备。所述数据处理设备可包括例如微型计算机和 / 或个人计算机,包括一个或多个处理器、存储器、输入和输出装置和 / 或类似的通常出现于数据处理设备中的应用。

[0049] 根据所述方法步骤 a) 至 d), 所述装置包括分类器、计数器、电荷计和校准仪。这里, 分类器从总体中选择一种类型, 计数器确定所选择类型颗粒的数量 N , 电荷计测量颗粒的电荷而校准仪确定所述至少一个形态参数, 例如形态类型、集合体类型、初级颗粒尺寸 a 或者多个形态参数的组合。分类器、计数器、电荷计和校准仪在这里可为分离但优选直接连接的元件 (例如经过线路系统相互连接) 的形式。但是, 所述元件还可全部或者部分地相互集成, 从而例如所述分类器和计数器可全部或者部分地以相同元件设计。所述校准仪可包括特别是数据处理设备, 因为校准仪的任务特别在于数据评估领域。校准仪还可包括借助其例如可进行输入和输出操作的界面, 其中可询问例如从中获得形态参数 (例如初级颗粒尺寸或者初级颗粒尺寸分布) 或者目标变量或者目标尺寸分布。

[0050] 如上所解释, 所述装置可包括特别是线路系统。所述线路系统旨在被设计为引导颗粒流、特别是颗粒的体积流和 / 或质量流。为此, 如上所解释, 颗粒可为气体携带颗粒特别是气溶胶。例如, 可采用载体气体。期望分类器、计数器和电荷计的所述元件连至所述线路系统。所述线路系统中的分类器可特别是连接在计数器和电荷计的上游。此外, 线路系统当然可包括另外一个或多个例如用于引入初级颗粒和 / 或一种或多种载体气体的气体入口。另外, 线路系统还可包括测量和 / 或控制装置, 例如用于确定体积流速的测量装置、泵、流量计、流量控制器、阀门等等。

[0051] 计数器和电荷计在这里可原理上相互串联连接。但是, 特别优选计数器和电荷计设置在线路系统的并行支路中。这里, 可获知或者可设置流经计数器连接其上的第一支路的第一部分流速与流经电荷计连接其上的第二支路的第二部分流速的支路比率。特别优选第一和第二部分流速相等。为确保第一部分流速和第二部分流速和流经所述线路系统的颗粒的总流速之间流量相等, 所述线路系统可额外包括至少一个旁通线路, 其中所述旁通线路被设计为引导旁路流经过计数器和 / 或电荷计。因此可能以最佳方式调节单独的部分流速。

[0052] 如上在所述方法的框架内所述, 除了即时表征颗粒总体以外, 有时可有利地进行脱机分析。所述装置因此还可包括至少一个采样仪特别是连至所述线路系统的采样仪。所述采样仪可设计为特别用于去除一些选择类型的颗粒并将其引入选择的表征方法特别是成像方法。采样仪在这里原理上可采用任何期望的去除颗粒的装置。例如, 在序言中描述和从现有技术已知的采样仪可用于将颗粒例如沉积在基底上。其例如可沉积在一个或多个随后引入成像方法的一个或多个转移基底上。

[0053] 其它的优选示例性实施例涉及分类器、计数器和电荷计的优选设计。这些装置可例如又包括所有这些装置并利用现有技术已知的所有那些原理。在分类器中, 特别优选其具有至少其中一个下述装置: 静电分类器, 即其中通过借助电场和可选地一个或多个开口或者孔进行的分离执行分类的分类器。特别是, 所述静电分类器可包括一个或多个微分迁移率分析器 (DMA)。但是还可选地或者另外地可能采用其它类型的分类器, 例如扩散分类器 (例如扩散分离器)、颗粒质谱仪、纳米冲击器或者类似的分类器或者分类器的组合。

[0054] 计数器可特别包括冷凝颗粒计数器和 / 或冷凝核计数器,即其中首先例如通过冷凝人工增加颗粒尺寸以简化随后对其的计数的计数器。可选地或者另外,计数器还可包括激光计数器和 / 或另一种光学计数器。可选地或者另外,计数器还可包括至少一个静电计数器,其设计为从带电颗粒所引起的电流推断颗粒数和 / 或颗粒流速。当然还可使用其它类型的计数器或者所提到的计数器的组合和 / 或其它计数器。

[0055] 关于电荷计,特别优选其包括用于测量带电颗粒所引起的电流的电流测量装置。但是,可选地或者另外地,其还可包括静电计,特别是法拉第杯静电计。特别优选其可选地或者除了所提到的装置以外还包括颗粒表面积计量器特别是纳米颗粒表面积监视器(NSAM)。例如在序言中提到的 US 2006/0284077A1 中描述了这样的纳米颗粒表面积监视器,并且其原理上包括测量电流。可从市场购买这样的纳米颗粒表面积监视器。

[0056] 如上所述,所述装置还可包括至少一个电荷状态发生器,其被设计为对颗粒和 / 或所选择类型的颗粒施加限定的电荷状态。所述电荷状态发生器可特别连至分类器的上游或者包括在分类器中和 / 或可连至分类器的下游。电荷状态发生器例如可为双极充电器、中和器、基于放射性辐射源的电荷状态发生器;基于电场的电荷状态发生器;基于光束特别是 UV 光束的电荷状态发生器;基于电晕放电的电荷状态发生器或者所提到的电荷状态发生器的组合和 / 或其它电荷状态发生器。

[0057] 在每种情形在一个或多个所描述的实施例,所描述的方法和装置可有利地以多种方法使用。特别优选在环境分析和 / 或工作场所保护或者毒理学领域使用用于气溶胶监视的装置。所述装置还可可选地或者另外地用于过程控制领域的气溶胶监视,其中使用基于采用至少一种气溶胶的方法,其中所述装置用于监视气溶胶。

[0058] 一般地,本发明可优选地用于过程监视领域和过程特别是气相过程控制领域。所提到的实例为碳纳米管(CNT)的生产、火焰(flame)和等离子体合成(例如金属氧化物和 / 或混合氧化物)、凝结作用、热壁反应器、分散和干燥方法、气相分离过程(化学气相沉积(CVD)和 / 或化学气相合成(CVS))或类似过程。在这些过程中可基于所期望的微粒结构(例如 CNT 的长度和直径、每个附聚物的初级颗粒尺寸和初级颗粒比、烧结状态、附聚物表面积、附聚物体积等等)将所述方法和装置用于执行过程控制。

[0059] 另外不可能或者仅仅可困难地以常规方法按重量确定纳米颗粒的质量浓度。上面提出的方法和所提出的装置可用于确定纳米气体携带颗粒的质量浓度,特别是关于微细尘埃未来发射和注入限值的质量浓度。另外,纳米颗粒的结构参数特别是上面提到的目标变量可与例如工作场所保护领域的毒性潜力相关。这为特别是管理、院所和专家部分以及吸入毒理学领域的优点。

附图说明

[0060] 通过下面结合所附权利要求对优选示例性实施例的描述获得其它细节和特征。这里,可独立或者联合其它应用相应的特征。本发明不限于示例性实施例。在附图中示意性示出了示例性实施例。这里,单独附图中相同的附图标记表示相同元件或者具有相同或者近似功能的元件。

[0061] 具体地:

[0062] 图 1 示意性示出了根据本发明的装置;

- [0063] 图 2A 和 2B 示出了根据本发明的方法的示例性实施例的流程图；
- [0064] 图 3A 示例性示出了初级颗粒尺寸对电荷计中电流的影响；
- [0065] 图 3B 示出了校准曲线的实例；
- [0066] 图 4A 示出了脱机测量初级颗粒直径的实例；
- [0067] 图 4B 示出了采用根据本发明的拟合方法确定初级颗粒直径的实例；
- [0068] 图 5 示出了对根据常规方法确定的表面分布与根据本发明确定的气溶胶表面分布的比较；以及
- [0069] 图 6 示出了对根据常规方法确定的气溶胶的体积分布与根据本发明的方法确定的气溶胶的体积分布的比较。

具体实施方式

[0070] 图 1 示意性示出了根据本发明的用于表征颗粒总体的装置 110 的示例性实施例。在不是限制其它实施例的可能的下文中假定颗粒总体意味着气溶胶颗粒。作为模型系统，下面考虑银纳米颗粒的烧结附聚物。但是，当然，其它颗粒或者气溶胶也是可能的。

[0071] 在图 1 所示出的示例性实施例中，装置 110 具有气溶胶经气溶胶入口 114 供应至其中的共用线路系统 112。所述气溶胶入口 114 可具有各种设计从而例如可提供载体气体、颗粒、气溶胶等的不同连接。采用例如以恒定体积流速调节的泵 116 抽吸颗粒或者气溶胶经过线路系统 112。例如可采用质量流量控制器 (MFC) 118 进行调节。例如可通过装置 110 的控制器 120 调节流速，例如可将图 1 所示的单独或者所有元件的测量信号传送至控制器 120，并且控制器 120 可向图 1 所示的装置 110 的单独或者所有元件输出控制和 / 或调节信号。所述控制器 120 例如可包括微型计算机和 / 或个人计算机。

[0072] 在线路系统 112 中，首先设置电荷状态发生器 122，其经过所述线路系统 112 连至气溶胶入口 114。所述电荷状态发生器 122 例如可为双极充电源的形式，并且例如可配置放射源例如 ^{85}Kr 源。但是其它实施例也是可能的。

[0073] 电荷状态发生器 122 经过所述线路系统 112 连至分类器 124。在图 1 中又象征性地示出了所述分类器 124。在本示例性实施例中，所述分类器可特别地为微分迁移率分析器 (DMA)，即可例如通过设置特定的孔形状和 / 或电压和 / 或电场从气溶胶选择具有预先指定的迁移率 d_m 的类型的分类器 124。例如又可由控制器 120 控制类型的选择从而可通过控制器 120 预先指定所选择的迁移率 d_m 。通过相似的方式可进行迁移率扫描，即其中可一个接一个地选择不同类型的扫描。例如可在分类器 124 自身中控制这样的扫描和 / 或可通过控制器 120 同样地预先指定控制。

[0074] 分类器 124 可经线路系统 112 再连至第二电荷状态发生器 122，现在优选仅仅所选择类型的气溶胶可进入线路系统 112。所述第二电荷状态发生器可同样为双极充电器。分类器 124 连至其下游的第二电荷状态发生器 122 常常用作所谓的“中和器”，这是因为这里在所选择类型内发生电荷平衡以总体建立所选择类型的中性。

[0075] 连至采样器 128 的部分线路 126 从分类器 124 和电荷状态发生器 122 之间的线路系统 112 分岔。所述采样器例如可为纳米颗粒气溶胶样品并且可例如包括其中一个上述采样器。所述采样器 128 应当设计为特别用于能够对所选择类型或者多个选择类型气溶胶的脱机表征采样。为此，采样器 128 例如可包括一个或多个样品载体，一种或多种气溶胶的一

个或多个颗粒可施加在样品载体上以随后例如被引入成像方法。所述部分线路 126 可正如例如所述线路系统 112 的一个或多个剩余部分一样配备一个或多个用于控制采样操作的阀门。又可经控制器 120 操作所述阀门,例如造成还可通过控制器 120 控制采样的结果。

[0076] 连接在分类器 124 下游的第二电荷状态发生器 122 经线路系统 112 又连至计数器 130 和电荷计 132。在这里并联连接所述计数器 130 和电荷计 132。为此,线路系统 112 分岔为连至计数器 130 的第一分支 134 和连至电荷计 132 的第二分支 136。优选已知或者可设置经所述两个分支 134、136 的部分流速比。这例如可通过合适的例如借助控制器 120 调节的孔和 / 或阀门完成。特别优选经两个分支 134、136 的部分流速可被调节为使其相等。

[0077] 图 1 所示的示例性实施例提供了旁通线路 138,其引导旁路流经计数器 130 和电荷计 132 流至泵 116。在图 1 中所示的示例性实施例中,计数器 130 在其下游侧又连至旁通线路 138,从而借助泵 116 将部分流经第一分支 134 的部分流量抽吸通过计数器 130。

[0078] 如上所述,计数器 130 例如可包括附聚颗粒计数器 (CPC)。电荷计 132 例如可包括纳米颗粒表面积监视器 (NSAM),例如来自德国亚琛 TSIGmbH 的 NSAM,其测量颗粒的电荷输出作为电流。但是,其它实施例在每种情形也是可能的。并非限制其它可能的实施例,分类器 124 在下文也指 DMA,计数器 130 也指 CPC,而电荷计 132 也指 NSAM。

[0079] 采用调节至恒定体积流速的泵 116 抽吸颗粒首先经过第一电荷状态发生器 122,所述第一电荷状态发生器连至分类器 124 的上游并使得颗粒处于电限定的电荷状态。如上所述,其例如可为采用放射源的双极充电。

[0080] 随后,采用例如以静电方式运行的分类器 122 将颗粒划分为相同尺寸即相同迁移率的单分散组份。例如可通过改变电压或者电场更改所述组份,如上所述造成可在扫描框架内测量整个尺寸取向或者组份范围的结果。

[0081] 因此所选择的类型或者单分散颗粒组份随后优选再次成为第二电荷状态发生器 122 中的电限定电荷状态,第二电荷状态发生器 122 连至分类器 124 的下游并且可例如和第一电荷状态发生器的设计相同。随后气流被分离并经第二支路 136 引导至电荷计。在电荷计中检测位于颗粒上的电荷。因为颗粒上的电荷与颗粒表面积相关,所以也直接或间接地检测单分散组份或者类型的颗粒表面积。

[0082] 第二气流经第一支路 134 引导至计数器 130。如上所述,附聚核计数器或者静电计等等适合于纳米颗粒。

[0083] 所描述的装置因此可用于预先指定或者设置迁移率 dm 以及测量因此通过电荷计 132 和计数器 130 选择的组份或者类型的电荷 Q 和颗粒数量 N 。应当注意,计数器 130 和电荷计 132 还在图 1 中示出为分离的元件,但是其还可全部或者部分地以相同的元件设计。

[0084] 除了可因此即时确定的变量以外,还可能采用选择采样器 128 进行脱机分析,采样器 128 可同时运行但是也可集成在线路系统 112 中。根据其尺寸分离的这些颗粒例如可用于化学分析、脱机 REM/TEM 分析或者类似类型的分析。

[0085] 下面将参考附图 2A 和 2B 中描述根据本发明的方法的可能的示例性实施例。这里,参考根据图 1 中示例性实施例的装置 110。但是,原理上还可在根据本发明的方法的框架中采用其它类型的装置 110。

[0086] 附图标记 210 在附图 2A 中象征性地表示分类步骤。在所述分类步骤 210 中,如上所述,例如通过分类器 124 的 DMA 预先指定例如在这里通过迁移率直径 d_m 表示的迁移率。

[0087] 另外,附图标记 212 在图 2A 中象征性地表示计数步骤。例如采用计数器 130 或者 CPC 进行的该计数步骤 212 确定所分类颗粒的数量 N 。如上所述,所述数量 N 还可为类似的变量例如颗粒流速,即单位时间内流经第一支路 134 的多个颗粒,并且直接给出关于所分类颗粒总体的信息,即例如颗粒组份的附聚颗粒的信息。

[0088] 附图标记 214 在图 2A 中示意性示出了电荷确定步骤。在所述电荷确定步骤中,例如采用电荷计 132 或者 NSAM 确定分类颗粒的电荷。但是,实践中,特别是如果例如采用 NSAM 而非电荷计,则确定和电荷直接相关的变量,一般地为电流 I 。如上所述,术语“电荷”应当包括此。因此,电流 I 部分地等于下面的电荷 Q 。

[0089] 在图 2A 中由附图标记 216 示意性表示的另一个方法步骤中,从两个测量变量 N 和 I (或者 Q) 获得灵敏度 S ,其中灵敏度 S 为所述两个测量变量的函数。电流 I 和数量 N 的商即 I 被 N 除在这里证明特别有用。原理上,灵敏度 216 的确定为可选方法步骤,但是有利于随后的评估和校准。例如采用一个或多个电子元件,例如采用除法器,或者例如以完全或者部分计算机支持的方式,例如再次在控制器 120 中,例如由一个或多个计算机程序程序控制,来确定灵敏度。

[0090] 然后,原理上,可从现在已知的迁移率直径或者附聚颗粒的迁移率 d_m 、从电流 I 或者电荷 Q 和从数量 N 通过合适的所述信号或者变量的组合确定一个或多个目标变量 X 。例如可从松散而烧结的附聚物获得数量分布、表面分布或者体积分布和形状因子。另外,例如可计算初级颗粒尺寸和每个附聚物的初级颗粒数和 / 或质量和 / 或质量分布。

[0091] 在评估步骤中根据图 2A 的本发明的方法中采用迁移率预先指定的变量 d_m 和测量变量 N 和 Q 或者 I 进行进一步的评估。在附图 2A 中由附图标记 218 象征性表示所述评估步骤。所述评估步骤 218 的目标在于确定至少一个形态参数,例如初级颗粒尺寸 a 。可再次以完全或者部分计算机支持的方式例如再次采用图 1 中装置 110 的控制器 120 执行评估步骤 218。为此,所述控制器例如可包括数据处理设备,其可合适地在程序技术方面进行配置。

[0092] 为解释执行评估步骤 218 的可能的实施例,参考附图 3A 和 3B。

[0093] 例如,图 3A 示出存在信号 Q 或者 I 和附聚颗粒的形态之间的关系,所述信号 Q 或 I 采用电荷计 132 (例如 NSAM 信号) 测量。在图中,NSAM 信号以电流 I (例如以每个颗粒的 fA 表示) 的形式绘制,其作为已知颗粒数的烧结温度 (以 $^{\circ}C$ 计量) 即颗粒烧结的温度的函数。不同的符号以已经使用的介于 180nm 和 80nm 之间的值表示不同总体尺寸即不同迁移率直径的颗粒。

[0094] 部分图像 310 至 314 示出了在三个被选为实例的不同烧结温度下的颗粒或者附聚物的脱机图像。采用成像方法获得这些图像,其中在此情形中使用了透射电子显微镜方法。但是,也可采用其它成像方法。例如,根据图 1 的装置 110 中的这些颗粒可采用采样器 128 从线路系统 112 去除并引入成像方法中。

[0095] 如在部分图像 310 至 314 中所看到的,烧结温度对附聚物的形状起到重要作用。在仅仅 $20^{\circ}C$ 的烧结温度下,在预先指定的模型系统中,附聚物仅仅为近似球形的部分颗粒的松散连接形式,这些颗粒在下文中也被称为初级颗粒 316。根据所采用的颗粒系统类型,初级颗粒 316 还可具有不同的几何形状,例如正方形、板形、棒形等等。然而对于作为初级颗粒 316 的球形而言,直径可用作初级颗粒尺寸 a ,对于初级颗粒 316 的其它几何形状,必须采

用表征初级颗粒 316 尺寸的其它变量,例如边缘长度。借动手动评估或者采用成像方法的评估(例如通过将圆拟合为图像 310 中的初级颗粒 316),可脱机确定初级颗粒尺寸 a 及其平均值或者中间值。在下文中,假定为球形的初级颗粒半径被认为是初级颗粒尺寸。

[0096] 从图像 314 和 316(烧结温度分别为 200°C 和 600°C)与第一图像 310(烧结温度 20°C)的比较可清楚,颗粒的形态改变,并且初级颗粒尺寸 a 随着烧结温度上升而增加。可再次例如手动或者通过计算机支持图像评估方法确定初级颗粒 316 的尺寸。在非常高的温度下,初级颗粒尺寸 a 接近于恒定值,这是因为初级颗粒 316 的形状接近于单球的形状。

[0097] 部分图像 310 至 314 示出了不同的形态类型。因此,部分图像 310 中的颗粒 318 通常被称为“附聚物”。附聚物通常包括主要被范德瓦尔斯力相互连接的初级颗粒 316 的附聚。和部分图像 310 中所示出的附聚物相反,部分图像 314 中的颗粒 318 代表形态“相对极”,示出近似球形的形状。其中,在部分图像 312 中示出的颗粒通常被称为“集合体”。其中,已经非常难以溶解的初级颗粒 316 主要通过材料桥接相互连接。

[0098] 可采用一个或多个形态参数例如初级颗粒 136 的初级颗粒尺寸 a 和/或其它形态参数数值表征部分图像 310 至 314 所示出的三个形态类型。因此,其中,可采用形态参数 k ,其在下文将被称作“形状因子”,即使其可能不必严格地描述几何或者形态形状。可选地或者另外,可采用其它形态参数。形状因子 k 描述了烧结程度、附聚类型和/或微米或纳米颗粒的类型。因此, k 描述了“颗粒类别”或者“颗粒类型”例如“附聚物”、“集合体”或者“球形”。 k 不一定和颗粒形状有关,这是因为例如集合体可具有和附聚物类似的形状。也可进行不同的分类例如以部分图像 310 至 314 所示出的多于三个形态类型的更多类型进行的分类。对部分图像 310 至 314 中所示出的附聚物或者颗粒 318 的形狀的比较示出颗粒 318 的形狀对电荷计 132 的信号具有明确的影响,所述形状在 20°C (部分图像 310)、经 200°C (部分图像 312)直到 600°C (部分图像 314)的烧结温度下,从松散连接(例如形态类型 1,部分图像 310)经部分烧结(例如形态类型 2,部分图像 312)变为几乎球形形状(例如形态类型 3,部分图像 314)。这一点与如下事实相关,即表面积(如可从图像 310 至 314 看出)随着烧结温度上升而下降并最终接近单个球的值。如上所述,颗粒 318 可承担的电荷与颗粒 318 的表面积非常相关,这是因为随着表面积增大可接受更多电荷。

[0099] 可利用所述联系形成校准曲线,例如借助所述校准曲线可从迁移率 d_m 、电荷 Q 或者电流 I 以及颗粒数量 N 获得初级颗粒尺寸 a 和/或其它形态参数。在图 3B 中描述了这种校准曲线的实例。那里,通过电荷计 132(例如 NSAM)测量的灵敏度 S ,在这种情形为电流,除以计数器 130(例如 CPC)所测量的颗粒数并以单位 $S(\text{fA cm}^3)$ 绘制为以 nm 计的迁移率直径 d_m 的函数。灵敏度的单位为通常以每个颗粒的以 A 或者 fA 测量的电流结果,而颗粒数例如可为每 cm^3 的颗粒数。

[0100] 这里,绘制了三个不同烧结颗粒的测量值,产生三条不同的校准曲线 320、322 和 324。这些校准曲线对应根据图 3A 中的部分图像 310 至 314 的颗粒 318 的烧结温度 20°C 、 200°C 和 600°C 。这里,理论测量曲线被相对于测量值拟合,其还能够读取其间的值并可形成例如实际的校准函数 320 至 324。

[0101] 原理上,近似任意的理论的、半经验或者经验曲线可被采用并可用于测量值的拟合,只要所述拟合可推出所期望的一个或多个形态参数,例如初级颗粒尺寸和/或形状因子。作为不限制本发明范围的实例,可采用将详细描述的下面的理论或者半经验曲线。本

发明不约束于下面所概述的理论的正确性,并且可采用其它曲线和 / 或模型。

[0102] 试验结果产生灵敏度 S 和球直径 d 之间的关系,对于简单小球的情形其对应图 3B 中的迁移率 d_m :

$$[0103] \quad S = x(d)^h \quad (2)$$

[0104] 可假定关系 (2) 对半径为 a 的单独、分离初级颗粒适用 (在这里以及在下文被称作初级颗粒尺寸) :

$$[0105] \quad S^p = x(2a)^h \quad (3)$$

[0106] 例如,考虑松散的附聚物,例如图 3A 中部分图像 310 中的颗粒 318。物理上,附聚物由若干 N_p 初级颗粒 316 组成。但是这些初级颗粒 316 通常不会如分离的球一样贡献电荷。因此附聚物的灵敏度 S 小于 $N_p * S^p$ 。假定松散附聚物的灵敏度等于 N_c 个分离初级颗粒 316 的总灵敏度,其中 $N_c < N_p$:

$$[0107] \quad S = N_c S^p \quad (4)$$

[0108] 这里 N_c 为表示附聚物电属性的附聚物颗粒 318 中等效数量的初级颗粒 316。

[0109] 理论上,可假定 N_c 和 N_p 之间的关系可写为

$$[0110] \quad N_c = c \cdot N_p^k \quad (5)$$

[0111] 其中, c 表示 $0 < c < 1$ 的因子。可采用下面的 Lall 和 Friedlander 的模型计算初级颗粒 316 的数量 N_p :

$$[0112] \quad N_p = \frac{3\pi\lambda}{c^* a^2} \frac{d_m}{C_c(d_m)} \quad (6)$$

[0113] 下面将更详细地讨论参数 λ 的含义。组合上述方程 (3) 至 (6), 松散附聚物的灵敏度 S 可写为

$$[0114] \quad S = c \left(\frac{3\pi\lambda}{c^* a^2} \frac{d_m}{C_c} \right)^k x(2a)^h \quad (7)$$

$$[0115] \quad = c \left(\frac{3\pi\lambda}{c^*} \right)^k \left(\frac{d_m}{C_c} \right)^k x 2^h a^{h-2k}$$

$$[0116] \quad = A \left(\frac{d_m}{C_c} \right)^k a^{h-2k}$$

$$[0117] \quad \text{其中 } A = c \left(\frac{3\pi\lambda}{c^*} \right)^k x 2^h$$

[0118] 下面讨论拟合关系 (7) 中的参数。 λ 为气体分子的平均自由路径。 c^* 为从 Dahneke 和 Lall&Friedlander 所使用的理论模型已知的参数。当集合体取向为随机的时, c^* 的值对漫反射为 9.34 而对镜面反射为 6.85。 c^* 的值随不同取向而变化。在拟合步骤中,一旦确定取向则 c^* 恒定。 x 和 h 为从实验数据和关系 (2) 获得的参数。可调节的两个参数为 c 和 k 。其中, k 表示形状因子,其表征颗粒 316 的形态,例如在部分图像 310、312 和 314 中所示出的三个不同的形态类型,并且如上所述。

[0119] 在所述理论或者半经验方法中,拟合的目标可在于确定初级颗粒尺寸 a 。

[0120] 松散的附聚物的实验数据通常可提供例如如图 3B 所示出的作为 d_m 函数的灵敏度 S 。可如下描述拟合步骤。假定已知 c 和 k 的值,则 a 已知,并且关系 (7) 可写为

$$[0121] \quad S^{\frac{1}{h-2k}} = A^{\frac{1}{h-2k}} \left(\frac{d_m}{C_c} \right)^{\frac{k}{h-2k}} a \quad (8)$$

[0122] 现在可在 $\frac{1}{S^{h-2k}}$ 和 $A^{\frac{1}{h-2k}} \left(\frac{d_m}{C_c} \right)^{\frac{k}{h-2k}}$ 之间进行线性拟合。然后线性关系的斜率为 a 。

[0123] 需要确定 c 和 k 的值。逻辑方法为分配 c 和 k 值从而初级尺寸 a 的值接近于从电子显微照相所获得的物理值。这种方法可被认为是采用脱机表征例如电子显微成像的拟合方法的可选校准步骤。另外地或者可选地,可采用文献值和 / 或数据库。因此,例如可利用银和 SiO_2 附聚物的数据完成所述校准。可在评估步骤例如通过采用软件利用银和 SiO_2 和 / 或其它附聚物的 c 和 k 的值。

[0124] 对于没有先前校准的新类型附聚物,一般可不知道 c 和 k 的值。从先前的试验数据,不同类型的松散附聚物的 c 和 k 的值可不同,但是其通常可保持在某范围内。在这种情形,一个选择为对新且未知类型的附聚物采用预定的 c 和 k 的值,如采用软件中的默认值。这种方法的误差一般未知但是可接受。另外或者可选的另一个选择为使得操作员可改变 c 和 k 的值并观测 a 的变化。借助更多的应用和更多的实验数据,拟合参数 c 和 k 的数据库可增加并覆盖更多类型的附聚物。

[0125] 因为其数量可原理上如所期望地扩展的每条校准曲线 320 至 324 表征不同的初级颗粒尺寸 a 、和 / 或不同的形状因子 k 和 / 或其它形态参数,所以如果已知迁移率 d_m (根据分类器 124 的设置) 和灵敏度 S (根据 N 和 Q 或者 I 的测量值),则现在可确定对应这些值的具体校准曲线。例如可在数据库中存储一族校准曲线,其中将 S 和 d_m 与所存储的校准曲线的比较可用于选择合适的校准曲线。然后和所述校准曲线相关的初级颗粒尺寸 a 和 / 或形状因子 k 和 / 或其它形态参数可作为评估步骤评估的结果 (如果合适则为临时结果)。

[0126] 在图 2A 中所示出的方法到目前为止仅仅表示静态方法,其中对单个颗粒组份即分类器 124 所选择的单个颗粒类型确定初级颗粒尺寸 a 和 / 或形状因子 k 和 / 或其它形态参数。在图 2B 中,通过一个接一个选择的不同类型以及因此确定的初级颗粒尺寸 a 扩展所述方法。这一点意味着在图 2B 中所示出的方法变型为扫描方法。

[0127] 根据在图 2A 中如上所述的方法,对每个类型确定初级颗粒尺寸 a 。可以这种方法确定例如从初级颗粒尺寸 a 获得的目标变量 X 的分布。其实例可为数值分布、表面分布、体积分布、质量和 / 或质量分布或者具有松散结构的附聚颗粒的形状因子。

[0128] 图 5 和 6 示出,这样的目标变量分布可产生和常规测量方法之间的重大偏差,这些变量分布从初级颗粒尺寸 a 获得,并且比假设理想球形形状的迁移率直径 d_m 更好地描述附聚颗粒 318 的实际形状 (参见图 3A 中的部分图像 310 至 314)。例如,气溶胶的表面分布 (再次烧结银颗粒在这里用作模型系统) 例如在图 5 中示出为目标变量 X 或者目标变量分布的实例。在每种情形都示出了微分表面积组份 dA 除以颗粒尺寸的对数类型宽度 $d \log dp$ 。曲线 510 在这里表示其测量基于球形假定的分布。另一方面,曲线 512 表示分布测量结果,其中上述方法用于确定实际的初级颗粒尺寸 a 并且从所述初级颗粒尺寸 a 获得表面积。可清楚看出,特别地处于最大值范围内的分布 512 大大超过以常规方式确定的分布 510。但是因为如上所述,表面积可对例如附聚物的毒性产生重要影响,所以该差异可对例如颗粒总体的毒性评估和分类起到重要影响。相同的情况例如还适用于和表面积相关的颗粒总

体的其它性质,例如化学反应性、环境污染、过程性质等等。对颗粒总体的更实际的评价因此在自然科学、技术和医药的许多领域具有明显的优势。

[0129] 和图 5 类似,体积分布被描绘为图 6 中其它可能的目标变量分布。再次采用银颗粒,其在室温下烧结并且初级颗粒直径 a 为 6.9nm。这里,示出了以微分体积分量 dV 除以颗粒尺寸的对数类型宽度 $d\log dp$ 表示的颗粒的体积分布。这里,和曲线 510 类似,曲线 610 指基于球形假定的分布,而曲线 612 表征了基于初级颗粒直径为 a 的附聚物的分布。

[0130] 在这种情况下,更实际的模型和简化的球形假定之间的差异比根据图 5 的表面分布具有更强的效果,这是因为对于体积分布而言球形简化所产生的误差进入三次幂的分布。可清楚看出基于附聚物的假设的分布 612 处于基于球形分布的分布 610 下。可考虑图 3A 中的部分图像 310 至 314 示意性示出这一点,其中,在相同的质量下,松散的附聚物迁移率低得多,或者如部分图像所示,在相同的迁移率下质量更小。甚至对质量分布更实际地确定的发展可对颗粒性质的预测或者颗粒总体的性质的预测产生明显的效果。

[0131] 在图 2A 和 2B 所示出的方法中,首先例如采用图 3B 中的校准曲线 320 至 324 或者采用另一种已知关系,对特殊颗粒类型即具有预先指定的迁移率 d_m 的颗粒组份静态确定形态参数(例如形态类型或者例如如本情形初级颗粒尺寸 a)。随后进行图 2B 中所描述的扫描。但是不一定如此。例如还可能首先进行扫描,其中对大量的迁移率 d_m 确定电荷 Q (或者电流)、数量 N 和可选地从中可确定的灵敏度 S 。随后可能通过将拟合函数拟合至作为迁移率 d_m 的函数的变量 Q 、 N 和 S 的曲线以确定形态参数。在图 4B 中示出了这种方法变型的一个实例。和图 3B 类似,这里灵敏度 S 再次被示出为迁移率 d_m 的函数。测量点在这里表示在扫描中确定的测量值。拟合函数 410 被拟合至这些测量值,所述拟合函数 410 以初级颗粒尺寸 a 参数化。拟合函数例如具有灵敏度 S 对迁移率 d_m 的线性相关性、指数或者二次关系或者另一种拟合至测量结果以确定初级颗粒尺寸 a 的经验、半经验或者理论确定的关系。因此可作为扫描结果从所述拟合函数 410 同样地计算初级颗粒尺寸 a 。例如在本情形,在 6.88nm 下确定初级颗粒尺寸。

[0132] 在图 4A 中,示出采用脱机方法的初级颗粒尺寸确定的结果以进行比较。例如和图 3A 中的部分图像 310 至 314 类似,所述脱机方法可例如包括对采用成像方法获得结果的计算机支持评估。这里,在每种情形,多个特定尺寸的光学计数的初级颗粒被描绘为初级颗粒直径 $2a$ 的函数。对 223 个点的评估在这里产生 6.9nm 的平均值,其很好地对应通过拟合根据图 4B 的拟合函数确定的值 6.88nm。因此还可非常好地利用所述方法以确定初级颗粒尺寸和可选的可从其获得的目标变量。

[0133] 附图标记列表:

[0134] 110 表征颗粒总体的装置

[0135] 112 线路系统

[0136] 114 气溶胶入口

[0137] 116 泵

[0138] 118 质量流量控制器

[0139] 120 控制器

[0140] 122 电荷状态发生器

[0141] 124 分类器

[0142]	126	部分线路
[0143]	128	采样器
[0144]	130	计数器
[0145]	132	电荷测量系统
[0146]	134	第一支路
[0147]	136	第二支路
[0148]	138	旁通线路
[0149]	210	分类步骤
[0150]	212	计数步骤
[0151]	214	电荷确定步骤
[0152]	216	灵敏度检测
[0153]	218	评估步骤
[0154]	310	烧结温度为 20℃ 的图像附聚物
[0155]	312	烧结温度为 200℃ 的图像附聚物
[0156]	314	烧结温度为 600℃ 的图像附聚物
[0157]	316	初级颗粒
[0158]	318	颗粒
[0159]	320	烧结温度为 20℃ 的校准曲线
[0160]	322	烧结温度为 200℃ 的校准曲线
[0161]	324	烧结温度为 600℃ 的校准曲线
[0162]	410	拟合函数
[0163]	510	基于球形的分布
[0164]	512	基于附聚物的分布
[0165]	610	基于球形的分布
[0166]	612	基于附聚物的分布

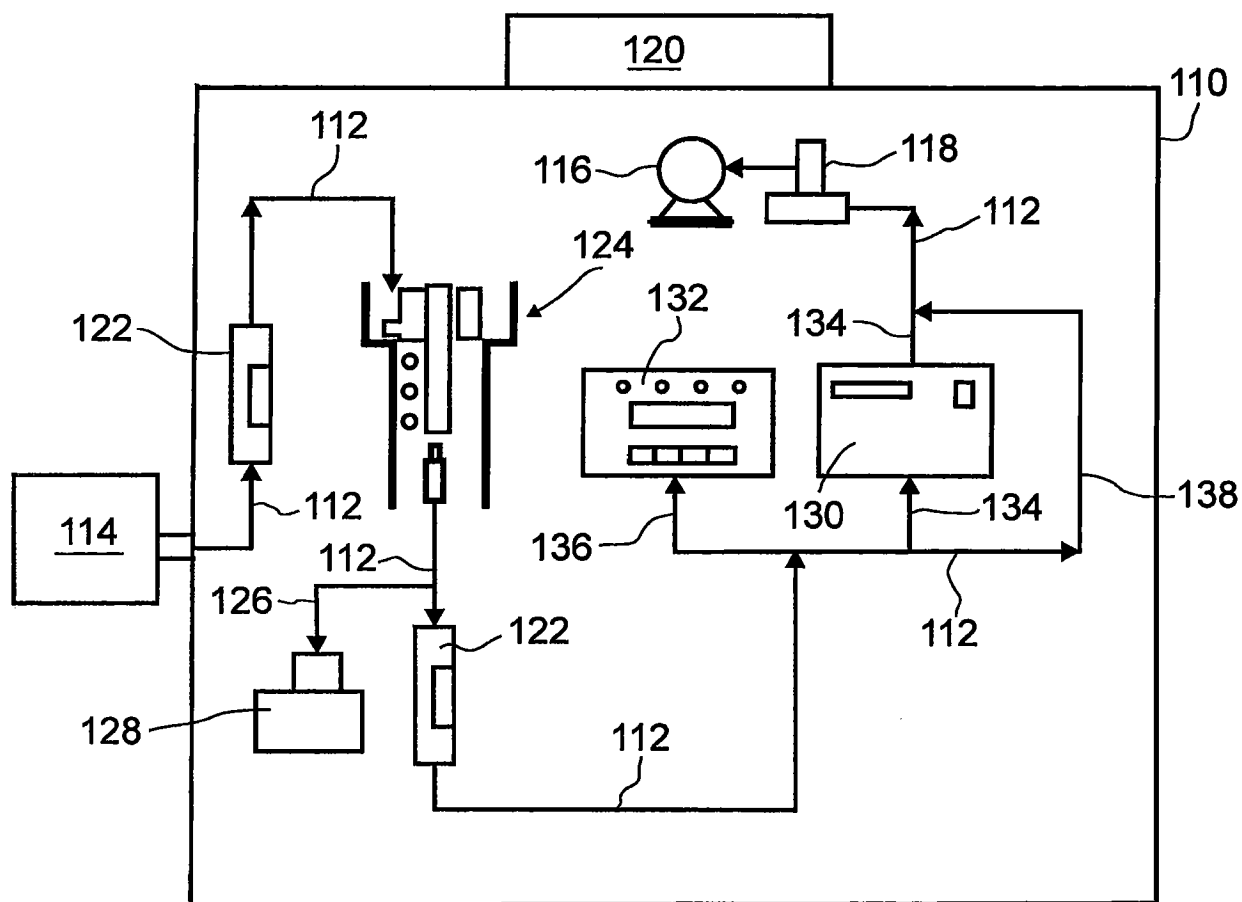


图 1

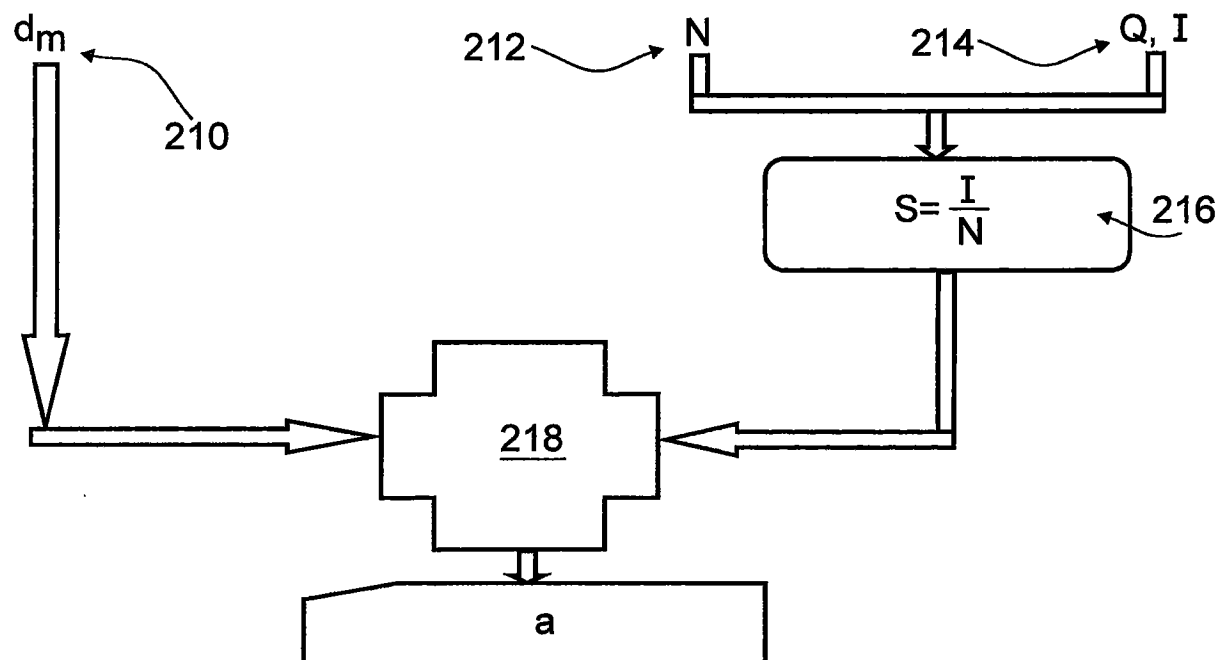


图 2A

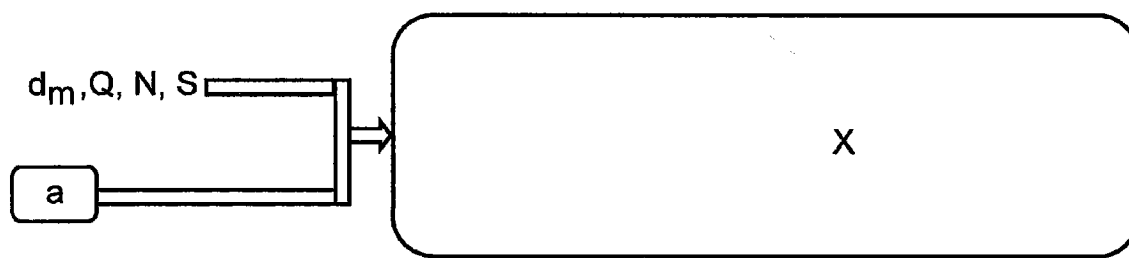


图 2B

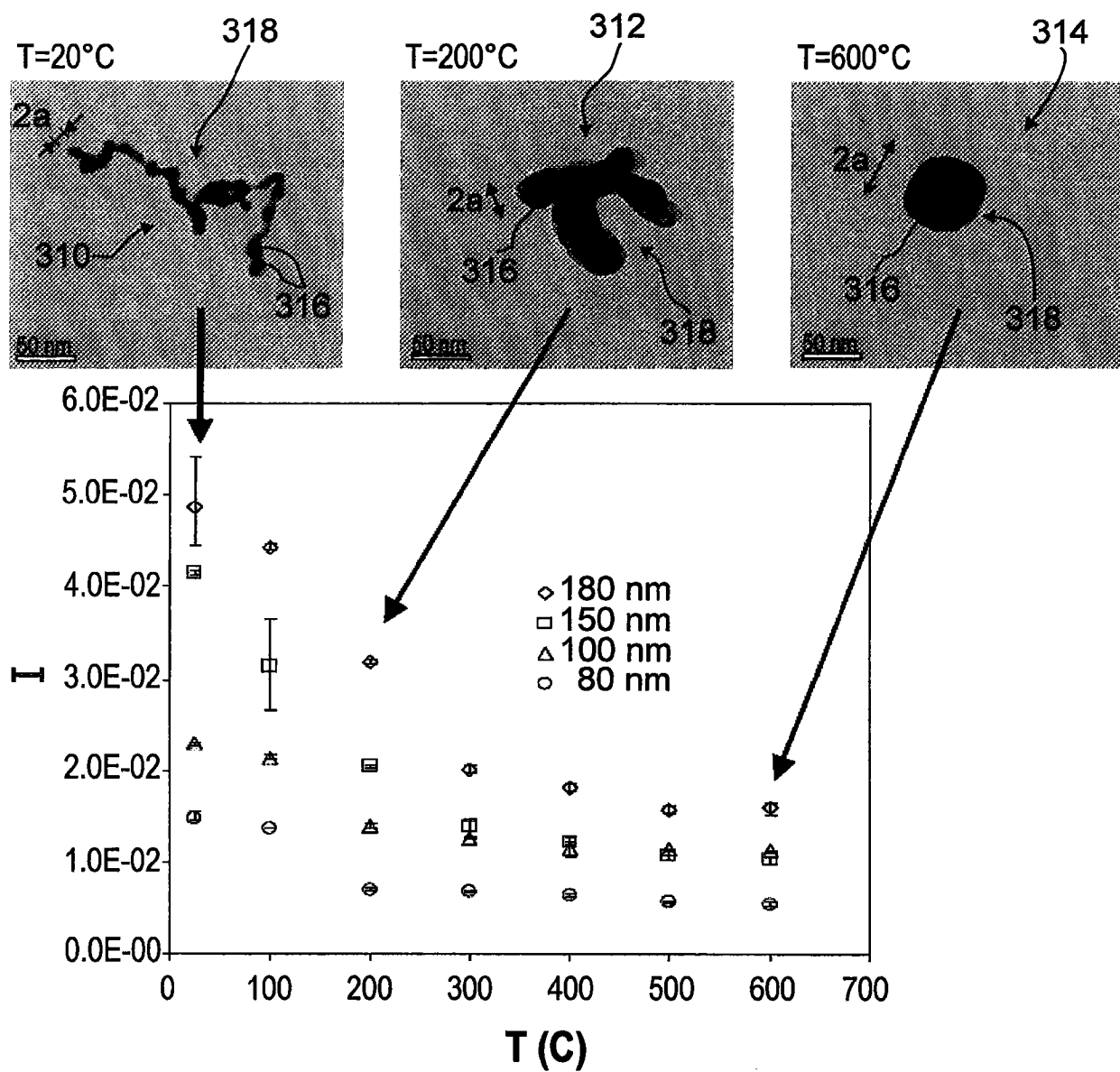


图 3A

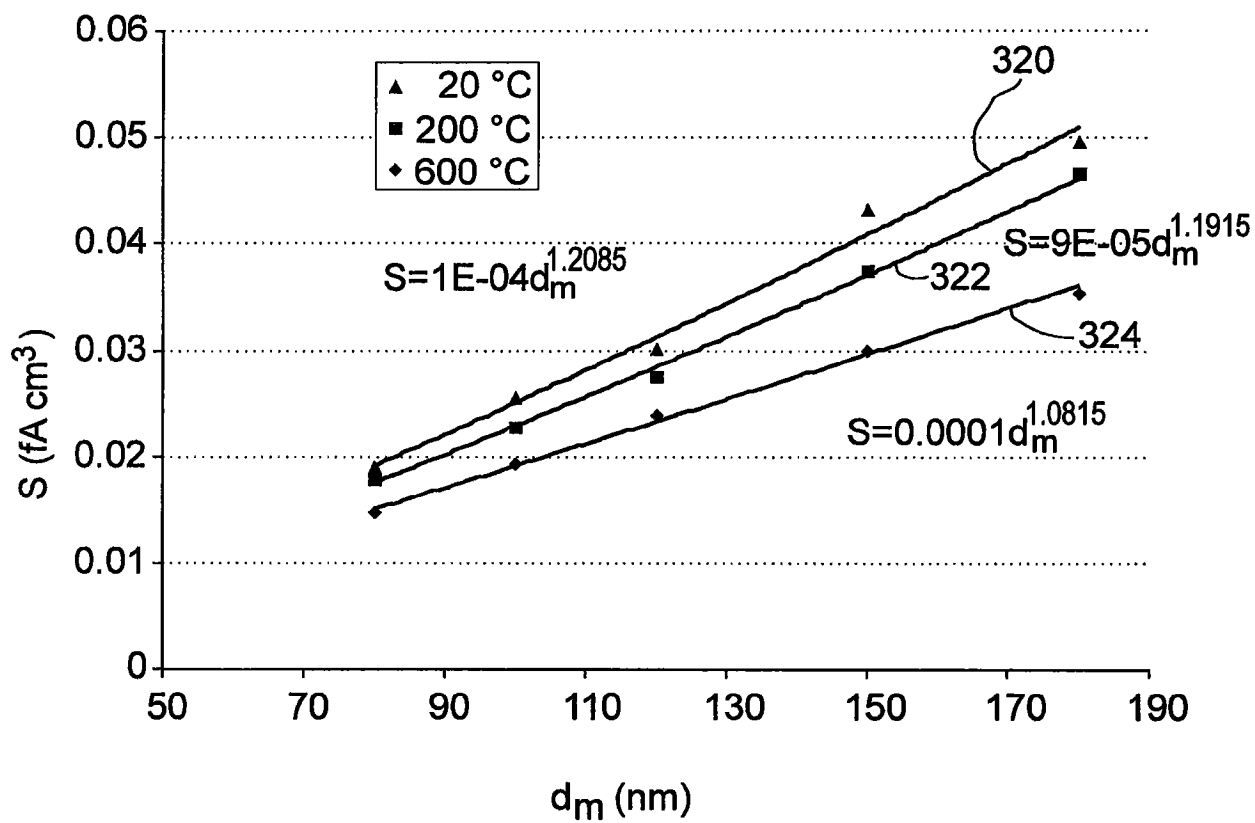


图 3B

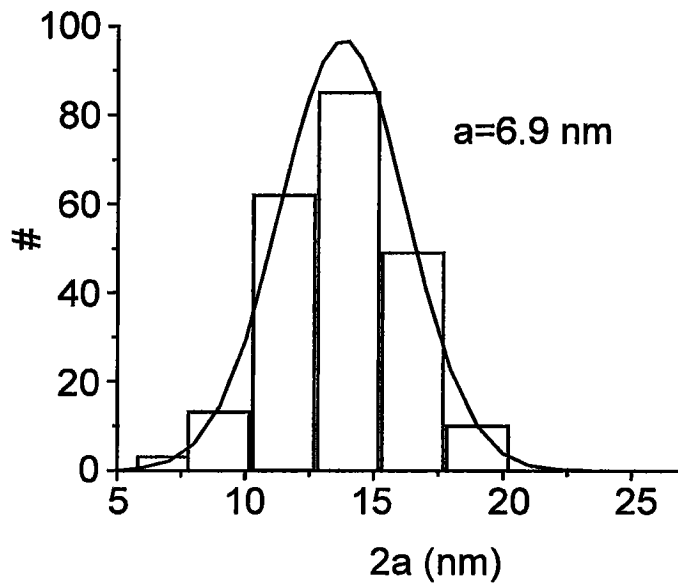


图 4A

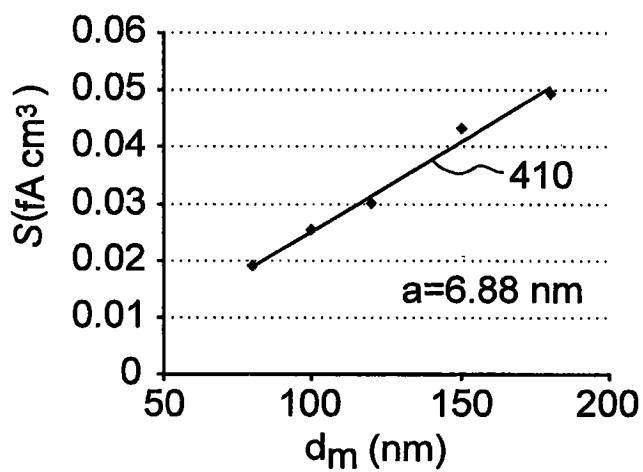


图 4B

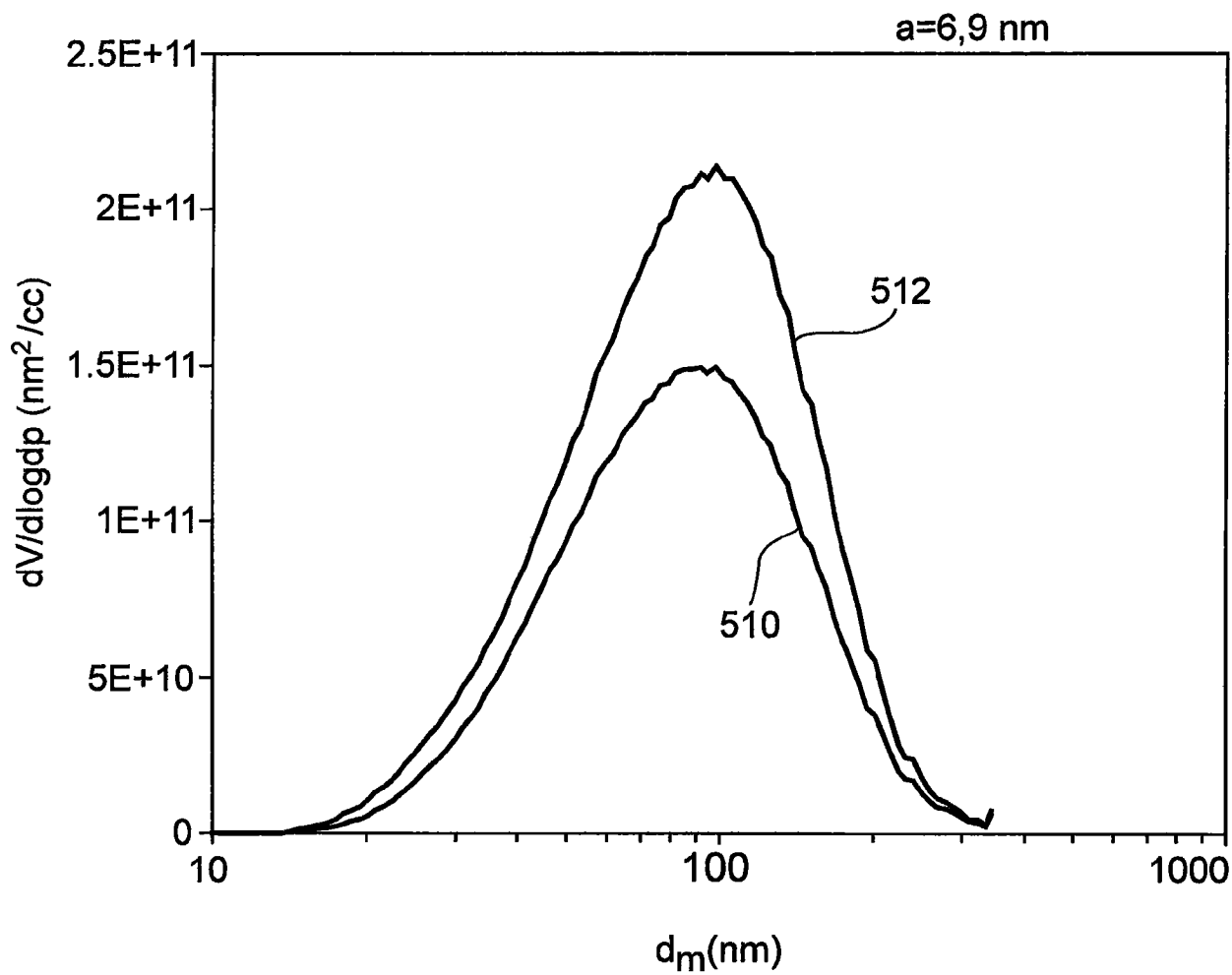


图 5

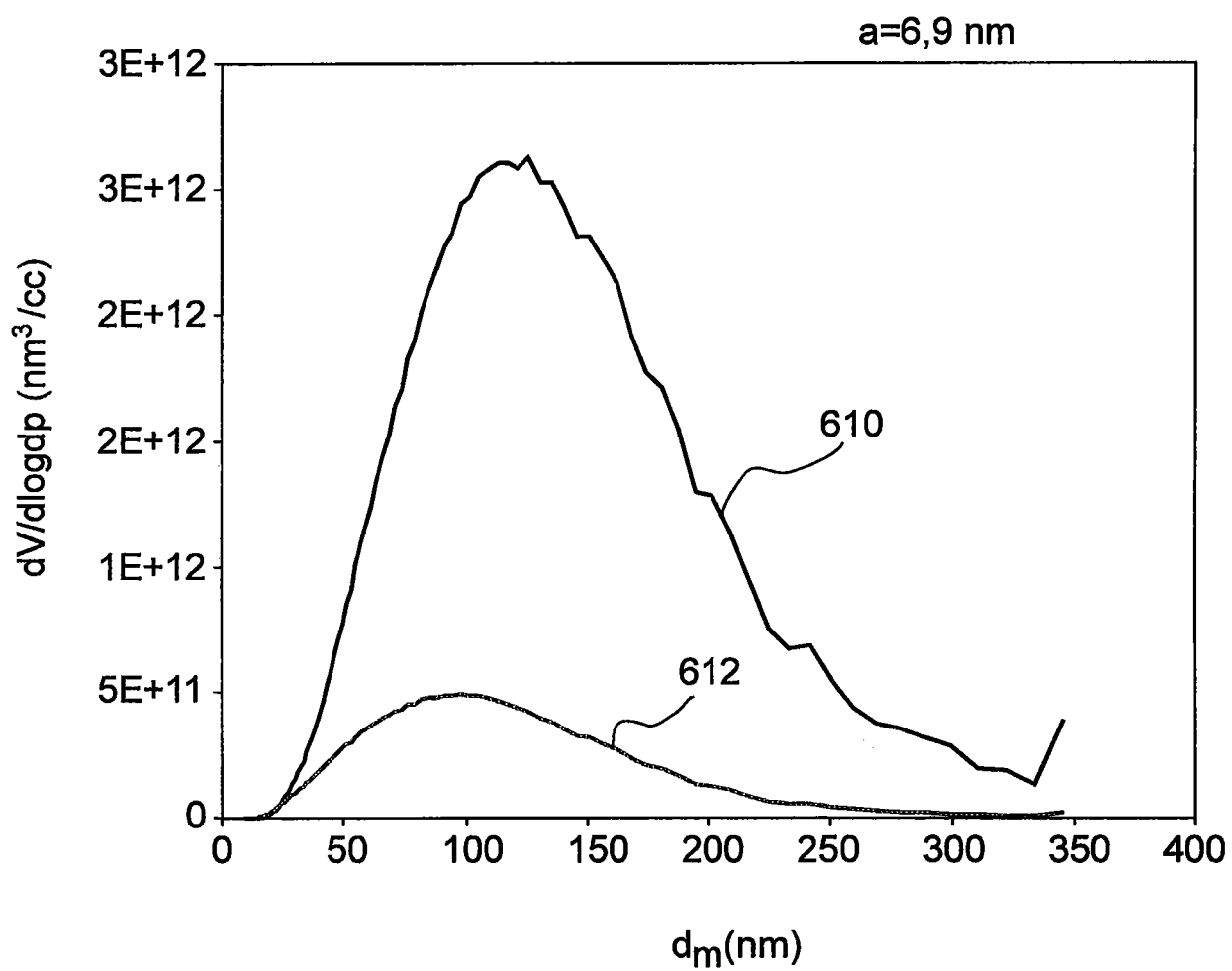


图 6