

纳米 TiO_2 粉尘的湿法捕集与表征

杨 毅, 王正萍, 陈守文, 周先国

(南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 结合泡沫吸收塔除尘原理和雾滴湍流冲击原理等多种粉尘捕集原理, 自制一种新型纳米粉尘湿法捕集装置, 可对空气中纳米粉尘进行有效采集。对装置的采集原理及各部件进行了深入分析和详细介绍。根据绘制的纳米 TiO_2 吸光度与浓度的工作曲线, 应用分光光度法测定捕集液中纳米 TiO_2 粉尘的浓度, 进而准确把握被采集区域空气中纳米 TiO_2 粉尘的浓度。分别用纳米粒度仪和电子显微镜对装置采集到的纳米 TiO_2 粉尘与实际生产纳米 TiO_2 产品进行表征, 结果发现两者在粒度分布和形貌等方面均表现出很好的一致性。

关键词: 纳米粉尘; 捕集装置; 湿法

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2009)01-0028-03

Collection and Characterization of TiO_2 Nano-aerosol by Wet Method

Yang Yi, Wang Zhengping, Chen Shouwen,
Zhou Xianguo

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and
Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The foam capture theory of dust tower and onflow fogdrop impaction principle were employed and combined to develop a sampling device for nanometer aerosols. The nano-aerosols could be sampled effectively with the self-made device. The sampling mechanism and functions of its parts were introduced in detail. Based on the working curve of absorbency and concentration of nanometer TiO_2 , the concentration of TiO_2 of sampling liquid in the sampling device could be tested with spectrophotometer at 410 nm wavelength. According to the result, the concentration of TiO_2 nano-aerosol in the air was calculated precisely. The nanometer sizer and TEM were employed to test the diameter distributions and microstructure profiles of TiO_2 of sampling and producing, respectively. The results presented good consistency with each other.

Key words: nano-aerosol; sampling device; wet method

在纳米材料的规模化生产过程中, 生产职业场所

空气里会弥散大量的纳米粉尘, 并形成纳米气溶胶。美国国家行业安全与健康研究所对纳米气溶胶的定义是: 悬浮在气体中的纳米颗粒及其聚集体所形成的气溶胶, 纳米颗粒聚集体的直径可以大于 100 nm, 但其所包含的纳米颗粒仍可表现出自身特有的物理、化学和生物性质。纳米气溶胶粉尘的毒性问题已经在国内外引起了人们的巨大关注^[1-3]。在研究纳米气溶胶对人体健康和大气环境的影响过程中, 通常需要对气溶胶粉尘进行捕集或采集, 从而深入研究纳米气溶胶的浓度、粒子分布等。

现有国外的纳米气溶胶粉尘的捕集原理主要有静电力吸引采集法和惯性力碰撞采集法。前者是利用在吸入的气溶胶流体通道中施加静电场, 使气流中的纳米粒子带上电荷, 并通过静电吸引实现对纳米气溶胶粒子的捕集。对应的仪器主要有美国 TSI 公司的 3089 系列纳米气溶胶采样器。后者是利用纳米气溶胶粒子高速流动中的惯性力和在冲击盘上的碰撞作用, 在多级(多达 13 级)冲击盘中碰撞、沉积, 实现对纳米气溶胶粒子的捕集和分级。该法典型的装置为美国 MSP 公司的 NanoMOUDI-125 系列纳米微孔均匀沉积多级(粉尘)采样器。此外, 还有结合差分电迁移率分析仪以及多种多样的凝聚核粒子计数器的气溶胶纳米粒子粒径谱仪^[4-5]。这类仪器只能对气溶胶纳米粒子的粒径分布(个数)进行分析^[6], 无法得到其它的数据参数, 也不能获得气溶胶粉尘样品。国外这些仪器或装置由于处于推广的初级阶段, 价格都非常昂贵, 同时其技术也尚在逐渐的完善过程中。但对于纳米气溶胶粉尘而言, 国内尚未见自主研发的采集或检测仪器。

与现有的国外纳米粉尘采集装置的采集原理不同, 本文中结合泡沫吸收塔除尘原理和雾滴湍流冲击原理, 研制了一套采用捕集液对空气中纳米 TiO_2 粉尘进行湿法高效捕集的新型装置。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

纳米二氧化钛, 江苏河海纳米科技股份有限公司; 浓硫酸, 优级纯; 硫酸铵, 分析纯; 过氧化氢, 分析纯。

收稿时间: 2008-05-13, 修回日期: 2008-07-12。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目, 编号: 2006CB932504。

第一作者简介: 杨毅(1973-), 男, 博士, 副研究员, 硕士研究生导师, 主要从事纳米材料制备与气溶胶研究。电话/传真: 025-84315042, E-mail: yyi301@163.com。

纳米气溶胶粉尘捕集装置,自制; Cary100 型紫外可见分光光度计,美国 Varian 公司;超声分散器,上海超声波仪器厂; Zetasizer 3000HSA 型纳米粒度测试仪,英国 Malvern 公司; H-800 型透射电子显微镜 TEM,日本日立公司。

1.2 实验方法

利用自行研制的装置,在江苏河海纳米科技股份有限公司的纳米 TiO₂ 粉体特定生产区域进行纳米粉尘采集,在采集气体流量为 80 L/min 下采集一定时间,准确取一定量捕集液进行浓度测定,取少量捕集液进行纳米 TiO₂ 粉尘的形貌和粒度分布分析。捕集液中纳米 TiO₂ 粉尘的浓度分析根据文献^[7-8]进行。

2 实验装置原理介绍

图1 为自制的纳米粉尘捕集装置设计原理图。含纳米粉尘的空气在真空泵负压的作用下,由采集口经过过滤芯到达喷淋器中,在喷淋口与捕集液混合,再在多层导流板上进一步与捕集液充分接触,然后到达捕集液腔,在捕集液腔中由雾化喷嘴喷出的平均粒径为 40 μm 的液滴再次与含尘气体以湍流的形式充分接触,并在隔板上碰撞后形成较大液滴,最后气体通过隔板与液面间微小空隙经真空泵排出。

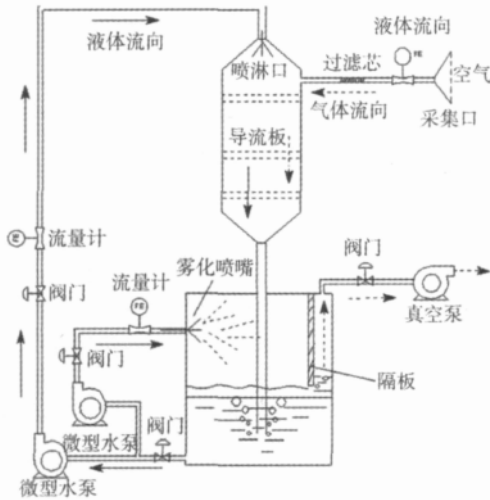


图 1 捕集装置设计原理图

Fig.1 Structure of the sampling device

1)过滤芯主要是用于阻隔空气中较大的杂质颗粒的进入,避免杂质对后续分析的干扰,同时还可避免大颗粒阻塞雾化喷嘴的细孔。研究发现,纳米材料生产现场的空气环境中,除了与产品一致的纳米粉尘以外,还飞散着颗粒较大的其它杂质,粒度最大的可以达到几十甚至上百微米。2)喷淋器中的导流板的设置是根据泡沫除尘器的原理设计的,其作用是促使捕集液在板上铺展,从而使其与含尘气体接触更充分,避免气体直接穿过。3)雾化喷嘴的设计是根据雾气的

形成基本原理构思的,其作用是使捕集液形成微小的雾滴,增大捕集液与气体的接触面积。微小的液滴高速冲击含尘气体,在狭小的空间内形成较高速度的湍流,极大地增大了捕集液滴与空气中纳米颗粒的碰撞几率。与在喷淋器中气体在液体中穿行相反,在雾化喷嘴所在的空间内是液滴在气体中的高速碰撞。4)捕集液腔内的隔板一方面是使雾化液滴在其表面碰撞而以较大液滴形式向下流,另一方面是阻隔雾化液滴直接由真空泵排出。同时,隔板还可以使气体从隔板与液面的微小空隙穿过时再一次与捕集液接触。实验证明,隔板右侧的液面总是略高于其左侧的液面,很好地实现了气液接触和雾气隔离的效果。

因此,含尘气体与捕集液的接触形式随着进程的不同,交替发生着捕集液在气体中的分散——气体在捕集液中穿行的往复过程:首先,在含尘气体入口的空间内,捕集液以较大的液滴形式与气体接触;然后,在经过导流板和进入捕集液腔的过程中,气体以气泡的形式在捕集液中穿行;随后,雾化液滴在雾化空间内与气体摩擦、碰撞;最后,气体以气泡的形式经隔板及其右侧的微小“水封”段排出。

3 湿法采集结果分析

3.1 浓度测定

根据 TiO₂ 含量测定有关国家标准和文献^[7-8],用硫酸和硫酸铵加热溶解捕集液中的 TiO₂,然后加入过氧化氢使其显色,利用分光光度法对装置捕集液中的 TiO₂ 浓度进行测定。利用纳米粉尘采集时企业生产的纳米 TiO₂ 产品,建立了纳米 TiO₂ 的吸光度与浓度的关系工作曲线,如图 2。以 410 nm 为工作波长测定装置捕集溶液的吸光度,根据纳米 TiO₂ 浓度与吸光度之间的线性关系($y=0.012x+0.029\ 62, R^2=0.998\ 85$),计算出捕集溶液中 TiO₂ 的浓度 ρ_L 。

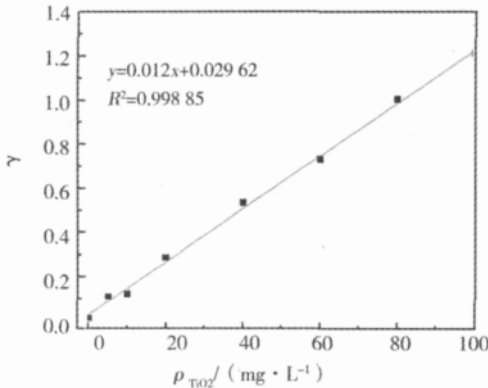


图 2 纳米 TiO₂ 吸光度与浓度关系工作曲线

Fig.2 Working curve of absorbency and concentration of nanometer TiO₂

根据纳米粉尘采集时气体的流量和采集时间,可获得通过采集装置的实际含尘气体体积 V_G 。结合纳

米粉尘采集前加入采集装置中捕集液的体积 V_L 和装置的采集效率 η , 即可通过下式计算出采集区域空气中纳米粉尘的浓度 ρ_G :

$$\rho_G = \frac{\rho_L \times V_L}{V_G \times \eta}$$

装置的采集效率可通过粉尘定量发生检测或两台装置串联计算得到^[8], 本装置的对亲水性纳米 TiO_2 粉尘的采集效率 η 为 95% 左右。

3.2 粒度分布

在捕集液中, 纳米粉尘颗粒的浓度一般较低, 不需要对其进行稀释、再分散等试样前期处理, 可以直接将含纳米粉尘颗粒的捕集液在纳米粒度测试仪上进行粒度分布测试。实验对采集有纳米 TiO_2 颗粒的捕集液进行测试, 并将配置有同等浓度纳米 TiO_2 产品的捕集液进行对比, 粒度测试结果如图 3。可以看出, 两者的粒度大小和粒度分布十分接近, 粒度大小均为 25 nm 左右 (注: 横坐标为对数坐标), 表明装置采集到的纳米 TiO_2 粉尘样品与实际生产的纳米 TiO_2 产品相同。

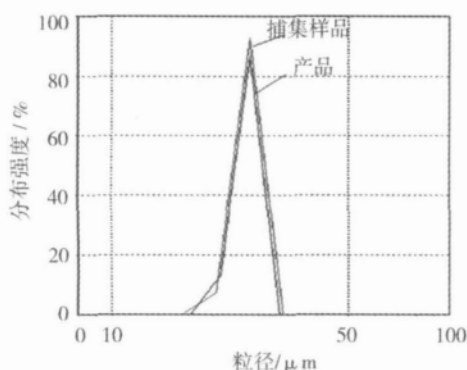


图 3 纳米粒度测试结果对比图

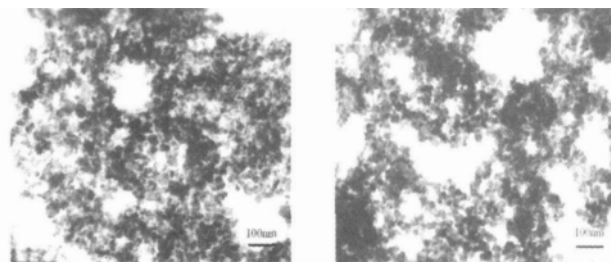
Fig.3 Size distributions of nanometer TiO_2 by sampling and producing

粒度分布测试采用光子相关光谱法。光子相干法粒度测试国际标准 ISO13321-1996 是针对单分散体系的纳米颗粒长度的, 对于多分散体系 PCS 测量误差较大^[9]。从实验的测试结果看, 样品中纳米颗粒粒度分布未出现多分散情况, 属于单分散体系, 样品测试结果可靠。

3.3 形貌分析

纳米颗粒的形貌分析一般采用电子显微镜, 并可根据有关的国家标准进行操作。对于采集到纳米颗粒的捕集液, 由于浓度很稀, 可经过适当浓缩后, 再以电子显微镜进行表征。分散液的浓缩一般采取溶剂蒸发的方法。同时, 实验仍然将实际生产的纳米 TiO_2 产品经过在捕集液中分散后, 与捕集有纳米 TiO_2 粉尘的捕集液进行透射电子显微镜进行对比分析, 结果如图 4 所示。可以看到, 捕集样品与 TiO_2 产品的粒度和形貌无明显差异, 均为 20~30 nm 的颗粒, 表明装置采集到的纳米粉尘即为实际生产的纳米 TiO_2 产品粉尘。

对比照片可以发现, 产品分散样品表现出了更明显的团聚现象。分析认为, 粉体在液体中的再分散对分散仪器和分散方法的要求较高, 而捕集样品则是由飞散的小颗粒再分散到稀的捕集液中, 其分散程度略好。



(a) 捕集样品

(b) 产品

图 4 捕集纳米 TiO_2 与其产品的电镜照片

Fig.4 SEM images of nanometer TiO_2 by sampling and producing

4 结论

1) 自制的纳米粉尘捕集装置结合泡沫吸收塔除尘原理和雾滴湍流冲击原理等多种粉尘捕集原理, 可对空气中纳米粉尘进行有效采集;

2) 通过对捕集液中纳米粉尘浓度的测定, 可以准确掌握采集区域空气中飞散的纳米粉尘的浓度;

3) 装置采集到的纳米粉尘与实际生产产品在粒度分布和形貌等参数方面均表现出很好的一致性。

参考文献 (References):

- [1] COLVIN V. Environmental impacts of engineered nanomaterials: research from the center for biological and environmental nanotechnology [R]. Baltimore: Society of Toxicology, 2004.
- [2] MAYNARD A D, BARON P A, FOLEY M, et al. Exposure to carbon nanotubes material: aerosol release during the handling of ultrafine single-walled carbon nanotube material [J]. J Toxicol Environ Health A, 2004, 67(1): 87-107.
- [3] MULLER J, HUAUX F, MOREAN N, et al. Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes [J]. Toxicol Appl Pharm, 2005, 207: 221-231.
- [4] WATSON J G, CHOEW J C, LOWENTHAL D H, et al. Variations of nanoparticle concentrations at the Fresno supersite [J]. Sci Total Environ, 2006, 258, 178-187.
- [5] CHENG Y S. Condensation detection and diffusion size separation techniques [M]// BARON P A, WILLEKE K. Aerosol measurement: principles, techniques and applications, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001: 569-601.
- [6] 张元勋, 杨传俊, 陆文忠, 等. 室内气溶胶纳米颗粒物的粒径分布特征 [J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, 24(5): 705-709.
- [7] 张学治, 孙红文. 显色法测定环境样品中的纳米二氧化钛 [J]. 安全与环境学报, 2006, 6(2): 36-38.
- [8] 余云进, 彭丽娟, 陈朝东. 除尘技术问答 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 39-40.
- [9] MICHAEL Kaszuba, DAVID McKnight, MALCOLM T Connah, et al. Measuring sub nanometer sizes using dynamic light scattering [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2007, doi: 10.1007/s11051-007-9317-4.