ICS 07.120
CCS L 04

中华人民共和国国家标准化指导性技术文件

GB/Z 43998—2024/ISO/TS 21361:2019

纳米技术　混合粉尘制造环境空气中纳米级炭黑和无定形二氧化硅浓度的测量方法

Nanotechnologies—Assessment of the concentrations of carbon black and amorphous silica in nanoscale in a mixed dust manufacturing environment

（ISO/TS 21361:2019，Nanotechnologies—Method to quantify air concentrations of carbon black and amorphous silica in the nanoparticle size range in a mixed dust manufacturing environment，IDT）

2024-04-25 发布　　2024-11-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　发布

目　　次

前言 …… Ⅲ
引言 …… Ⅳ
1　范围 …… 1
2　规范性引用文件 …… 1
3　术语和定义 …… 1
4　原理 …… 2
5　缩略语 …… 3
6　试剂 …… 3
7　装置 …… 3
8　空气样本收集 …… 6
9　分析过程 …… 7
10　不确定度 …… 9
11　测试报告 …… 10
附录 A（资料性）　案例研究概述 …… 11
参考文献 …… 12

前　言

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

本文件等同采用ISO/TS 21361:2019《纳米技术　混合粉尘制造环境下纳米尺度范围内的炭黑和无定形二氧化硅空气浓度的定量测量方法》，文件类型由ISO的技术规范调整为我国的国家标准化指导性技术文件。

本文件做了下列最小限度的编辑性改动：

——将标准名称改为《纳米技术 混合粉尘制造环境空气中纳米级炭黑和无定形二氧化硅浓度的测量方法》。

——将8.3中提及的表2更正为表3。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国科学院提出。

本文件由全国纳米技术标准化技术委员会(SAC/TC 279)归口。

本文件起草单位：中国医学科学院基础医学研究所、国家纳米科学中心、枣庄学院、青岛市计量技术研究院、北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心)。

本文件主要起草人：温涛、孟洁、刘健、吴晓春、纪英露、白茹、刘建波、邹亚雄、刘巍、高原。

引　言

在消费品制造过程中，纳米材料已在工业环境中广泛应用。炭黑和/或无定形二氧化硅常用于橡胶制品、绝缘材料等消费品中。这些纳米材料通常以大于纳米尺度的团聚物形式存在，但在生产和消费过程中，人群也有可能暴露于含这些纳米材料的空气中。尽管此类纳米材料广泛应用，但在混合粉尘环境中（如制造环境）对特定纳米材料的空气浓度进行测量一直是一项技术挑战，并已成为制定纳米相关职业接触限值的障碍（见参考文献[2,3,5]）。本文件描述了一种在工业制造环境中通过尺寸来识别、区分和（根据空气浓度进行）测量炭黑和无定形二氧化硅颗粒的技术。本文件用于炭黑和无定形二氧化硅，但其基本原理能应用于多种制造环境中的其他纳米材料。本文件提供了通过尺寸区分特定材料及暴露的定量信息，现有方法仅提供纳米颗粒暴露的定量信息，但不能区分材料的类型，因而具有优越性。本文件描述了在制造环境中收集空气样本的步骤和对样本进行分析的测试方案，用于获取对目标材料的空气浓度进行测量所需的信息。此方法的应用见参考文献[4]。

本文件将对混合粉尘工业制造环境中收集的空气样本中的炭黑和/或无定形二氧化硅颗粒的测量和识别提供指南。本文件描述了空气样本的收集以及对空气样本中颗粒尺寸、元素组成的表征方法。空气样本中的颗粒被收集在级联撞击采样器的不同层级上，其中级联撞击采样器切割点的中位粒径分布在 6 nm～10 μm，撞击采样器根据颗粒空气动力学直径来确定颗粒的实时粒度分布。使用透射电子显微镜（TEM）和能量色散谱仪（EDS）对不同撞击层收集到的颗粒进行离线分析可识别无定形二氧化硅和炭黑颗粒。TEM-EDS 检测提供了各撞击层颗粒的元素组成和来源。TEM-EDS 组合中的 TEM 也能用扫描电子显微镜（SEM）替代。特定尺寸范围内目标纳米颗粒的浓度（个/cm^3）由从级联撞击采样器得到的样品在该尺寸范围的颗粒总数浓度（个/cm^3）和通过 TEM-EDS 对颗粒中目标材料（如炭黑或无定形二氧化硅）的颗粒分数分析获得。本文件描述的方法用于炭黑和无定形二氧化硅，如果其他类型颗粒的粒径范围在 6 nm～2.5 μm，且能通过 TEM/SEM 观察并使用 EDS 进行化学表征，也能使用本文件。

本文件所描述方法的高灵敏度使其成为化学暴露环境中通过尺寸大小对纳米颗粒进行量化的代表性方法之一，现有对纳米尺寸范围的化学暴露颗粒进行识别和测量的方法多基于质量浓度的表征，但在该尺寸范围内，本文件所描述方法的灵敏度优于质量浓度测量方法。此外，尽管其他采样方法可能适用于本文件描述的方法，但并没有经过评估或验证。本文件中的方法为暴露环境中特定纳米颗粒的定量测量提供了更高的灵敏度。当暴露区域已用其他方法识别后，该方法能作为更高层级的方法用于纳米材料职业暴露的采样评估，以进一步了解暴露性质。其分析结果能与健康环境的基准值进行比较，以了解对暴露者的潜在健康风险。此外，该方法也有助于在生产过程的早期阶段，根据需要选择适当的个人防护装备。

纳米技术　混合粉尘制造环境空气中纳米级炭黑和无定形二氧化硅浓度的测量方法

1　范围

本文件提供了在混合粉尘工业制造环境采集的空气样本中，根据颗粒大小对空气中炭黑和/或无定形二氧化硅颗粒的数量浓度（个/cm^3）进行定量分析和识别的指南。

本文件描述了在直径 25 mm 聚碳酸酯膜上使用荷电低压级联撞击采样器（ELPCI）采集空气样品的方法。本文件适用于对制造环境中含有多种类型颗粒的空气中的采样。本文件仅应用于在化学性质和物理性质上有所不同的颗粒构成的气溶胶或干扰因素可控（如柴油源）的环境。尽管其他的采样方法也可能适用，但本文件仅限描述与 ELPCI 相关的方法。

通过 TEM 和 EDS 对 ELPCI 采集的样本进行颗粒形态和元素组成分析，以确定颗粒类型。这些信息与由 ELPCI 确定的尺寸-颗粒浓度信息相结合，得到目标材料在空气中的浓度。

2　规范性引用文件

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

ISO 4225　空气质量　一般方面　词汇（Air quality—General aspects—Vocabulary）

注：GB/T 6919—1986　空气质量　词汇（eqv ISO 4225:1980）

ISO 10312　周围环境空气　石棉纤维的测定　直接传递透射电子显微法（Ambient air—Determination of asbestos fibres—Direct-transfer transmission electron microscopy method）

ISO/TS 10798　纳米技术　利用扫描电子显微镜和能量色散 X 射线光谱分析表征单壁碳纳米管（Nanotechnologies—Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis）

注：GB/T 32869—2016　纳米技术　单壁碳纳米管的扫描电子显微术和能量色散 X 射线谱表征方法（ISO/TS 10798:2011，MOD）

ISO 22309　微束分析　原子序数大于等于 11（Na）的元素能谱法定量分析[Microbeam analysis—Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry（EDS）for elements with an atomic number of 11（Na）or above]

注：GB/T 17359—2023　微束分析　原子序数不小于 11 的元素能谱法定量分析（ISO 22309:2011，MOD）

ISO/TS 80004-1　纳米科技　术语　第 1 部分：核心术语（Nanotechnologies—Vocabulary—Part 1:Core terms）

注：GB/T 30544.1—2014　纳米科技　术语　第 1 部分：核心术语（ISO/TS 80004-1:2010，IDT）

3　术语和定义

ISO 4225 和 ISO/TS 80004-1 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

颗粒空气动力学直径　particle aerodynamic diameter

不规则颗粒在空气中的沉降速度与密度为 1 000 kg/m^3 的球形颗粒的沉降速度一致时，所对应的球型颗粒的直径。

3.2

级联撞击采样器　cascade impactor

基于撞击原理按动量大小同时在多个粒径段分别采集颗粒的装置。

3.3

切割点　cut-off

在一定条件下采样器的捕集效率降至规定值以下时所对应的颗粒物粒径。

3.4

纳米尺度　nanoscale

处于 1 nm～100 nm 的尺寸范围。

3.5

纳米材料　nanomaterial

任一外部维度、内部或表面结构处于纳米尺度的材料。

3.6

颗粒　particle

具有确定物理边界的一小部分物质。

3.7

采样时间　sampling time

单个样本采集的时间间隔。

4　原理

采用 ELPCI 进行空气采样。ELPCI 是一种多级级联撞击采样器，每一级对应基于颗粒空气动力学直径区分的不同粒径段。ELPCI 与真空泵相连，真空泵将空气（和空气中悬浮的颗粒）吸入采样器。当颗粒进入 ELPCI 后，颗粒会带上电荷，随后根据颗粒空气动力学直径大小会被分离进入不同的撞击级。当颗粒进入相应的撞击级并与其表面进行接触时，颗粒向 ELPCI 传输电流。然后将该电流转换为该撞击级的颗粒计数，从而允许 ELPCI 进行实时颗粒计数。该颗粒计数以每立方厘米空气中的颗粒数表示。除颗粒计数功能外，ELPCI 还使用直径 25 mm 的聚碳酸酯膜在每一级采集样品。

在空气采样完成后，对基材进行分析，通过 TEM 识别每个撞击级的颗粒形态，同时结合 EDS 能谱中元素组成对不同撞击级的颗粒元素组成进行识别。根据颗粒的化学特征，利用 TEM-EDS 对每个撞击级里至少 100 个不同的颗粒进行分析，用来识别颗粒的类型。炭黑主要由碳元素组成，在 EDS 中产生强烈的碳信号（同时没有其他信号），而二氧化硅（SiO_2）产生明显的硅和氧信号。这些信号用来确定颗粒为炭黑或无定形二氧化硅。当样品中可能存在混杂物质时，如在炭黑中混有煤烟，或在无定形二氧化硅中混有晶体二氧化硅，此时依赖颗粒形态或衍射图来识别颗粒。颗粒形态是从煤烟中区分出炭黑的主要属性，而颗粒形态和衍射图样可能被用来从无定形二氧化硅中区分出晶体二氧化硅。此外，通过在 TEM 中与原材料（如炭黑或无定形二氧化硅）形态对比评估确保选择适当的颗粒类型。由颗粒类型（如炭黑、无定形二氧化硅或其他）确定的颗粒相对比例（如在每个撞击级确定的 100 个颗粒中不同类型颗粒的数量）是本分析的重要结果。

目标材料（炭黑或无定形二氧化硅）在空气中的浓度用识别出来的该类型颗粒所占比例乘以由 ELPCI 获得相应粒径段的颗粒总数得到。分析结果为按粒径确定的某种类型材料在空气中的数量浓度，以个每立方厘米（个/cm^3）表示。

本文件所述的方法主要用于炭黑和无定形二氧化硅的分析，其他材料若具有明确的 EDS 信号和/或可通过 TEM 区分形态，也可用此方法。

5 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

EDS：能量色散谱仪（Energy Dispersive Spectroscopy）

ELPCI：荷电低压级联撞击采样器（Electrical Low Pressure Cascade Impactor）

HEPA：高效微粒过滤器（High Efficiency Particulate Arrestance）

LOD：检测限（Limit of Detection）

PM_{10}：颗粒空气动力学直径小于 10 μm 的悬浮颗粒（Airborne Particles with An Aerodynamic Diameter Less than 10 μm）

SEM：扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscopy）

TEM：透射电子显微镜（Transmission Electron Microscopy）

6 试剂

在分析时，只能使用分析纯试剂。按照 ISO 10312 要求将聚碳酸酯膜上物质转移到 TEM 微栅的过程中需要使用下列试剂。执行本文件不需要其他额外的试剂。

警告：使用试剂时遵守相应的健康和安全法规。

6.1 无纤维水

提供新鲜蒸馏的无纤维水，或使用其他无纤维、无热原的水。

6.2 氯仿

用于溶解聚碳酸酯膜的氯仿需要在玻璃容器中蒸馏以去除保存液中含有的 1%（重量体积比）乙醇。

6.3 1-甲基-2-吡咯烷酮

用于溶解聚碳酸酯膜。

6.4 二甲基甲酰胺

用于溶解聚碳酸酯膜。

6.5 冰醋酸

用于溶解聚碳酸酯膜。

6.6 丙酮

用于溶解聚碳酸酯膜。

7 装置

7.1 空气采样——设备及耗材

7.1.1 ELPCI

ELPCI 由至少 14 个不同粒径段的撞击级组成，用来采集空气样本。在这些粒径段的撞击级中，至

少有 3 个撞击级在纳米尺度内，即小于 100 nm。按照仪器说明书操作 ELPCI。

一种市售 ELPCI 在 10 L/min 流速下的测量范围示例见表 1。

表 1　市售 ELPCI 的测量范围示例

$D50\%$ nm	Di nm	最小颗粒数浓度 个/cm^3	最大颗粒数浓度 个/cm^3	最低质量浓度 $\mu g/m^3$	最高质量浓度 $\mu g/m^3$
10 000	不可用	不可用	不可用	不可用	不可用
6 800	8 200	0.1	2.40×10^4	30	10 000
4 400	5 500	0.1	2.40×10^4	10	3 000
2 500	3 300	0.15	5.40×10^4	3	1 000
1 600	2 000	0.3	1.10×10^5	1.4	450
1 000	1 300	0.5	1.90×10^5	0.7	210
640	800	1	3.50×10^5	0.3	100
400	510	2	6.40×10^5	0.1	50
260	320	3	1.20×10^6	0.07	20
170	210	5	2.10×10^6	0.03	10
108	140	10	3.70×10^6	0.02	5
60	80	20	7.30×10^6	0.005	2
30	42	50	1.70×10^7	0.002	0.5
17	22	100	3.40×10^7	0.001	0.25
6	1	250	8.30×10^7	0.000 4	0.13
$D50\%$＝效率为 50%的切割点的空气动力学直径； Di＝撞击级空气动力学直径的几何均值。					

7.1.2　检测限

根据上表和采样设备预期体积流速(10 L/min)，炭黑和无定形二氧化硅(基于 1/2 样品)按粒径区分的检测限示例见表 2。

表 2　不同粒径颗粒的检测限示例

$D50\%$ nm	Di nm	LOD 颗粒数
10 000	不适用	
6 800	8 200	16.6
4 400	5 500	16.6
2 500	3 300	24.9
1 600	2 000	49.8
1 000	1 300	83
640	800	166

表 2　不同粒径颗粒的检测限示例（续）

$D50\%$ nm	Di nm	LOD 颗粒数
400	510	332
260	320	498
170	210	830
108	140	1 660
60	80	3 320
30	42	8 300
17	22	16 600
6	1	41 500

$D50\%$＝效率为 50%的切割点的空气动力学直径；
Di＝撞击级空气动力学直径的几何均值；
LOD＝检测限。

表 2 中检测限是基于典型撞击采样器的估计，每个撞击采样器都有确切的规格，因此可能会导致与报告的检测限度有偏离。根据采样时间和采样器的体积流量，将可测出的最低颗粒浓度转化成颗粒数，从而能计算特定时间段的检测限。采样时间的增加会导致采样量增加，从而降低检测限。

7.1.3　实时气溶胶监测仪

实时气溶胶监测仪，可测量与 ELPCI 粒径范围一致的颗粒物质量（如 ELPCI 最大粒径段为 10 μm 时可测 PM_{10}），宜与 ELPCI 采样保持一致的操作。实时气溶胶监测仪的输出结果将用来确定合适的 ELPCI 采样时间，以防止基材的欠载或过载（见 8.2 和表 3）。实时气溶胶监测仪按照仪器说明书操作。

7.1.4　真空泵

真空泵按照与 ELPCI 粒径分级相适宜的流量进行校准（如 10 L/min），用于将空气和颗粒吸入 ELPCI。真空泵按照说明书操作。

7.1.5　聚碳酸酯膜

聚碳酸酯膜直径为 25 mm，宜与 ELPCI 各撞击级匹配。聚碳酸酯膜使用镊子或类似工具来拿取，以避免皮肤表面的油脂造成污染。聚碳酸酯膜安装在 ELPCI 中用于样品的采集。

只有当采取适当步骤确保所选介质不影响粒径分级时，才能考虑其他类型的样品采集介质，如聚碳酸酯过滤膜、混合纤维素酯滤膜等。

7.1.6　烃类润滑脂

在颗粒分选时，为防止颗粒在 ELPCI 中反弹，宜在基材接触表面使用无硅无卤素的真空润滑脂进行处理。在采样时，所选用撞击级用润滑脂进行处理。

7.2　分析/显微镜实验室

样品分析实验室，包括显微镜分析前的样品制备，需充分避免污染，以确保空白基材分析结果中没有检测到检测限以上的炭黑和无定形二氧化硅。

7.3 样品分析——设备和耗材

7.3.1 TEM

TEM 是样品分析时的首选显微镜，也可使用 SEM 或扫描透射电子显微镜(STEM)。所选的显微镜能加装 EDS。TEM 用来对采集到的颗粒进行形貌分析。

7.3.2 EDS

使用配备有 EDS 的电子显微镜对单个颗粒进行化学识别。EDS 装置能提供目标颗粒的能谱、基线光谱以及峰面积的估计值，以便对颗粒类型进行识别。为了确保碳检测的正确性，需要考虑能量束或样品涂层等 TEM 设置。

7.3.3 计算机

足量的颗粒图像和光谱的收集和存储是必要的，这可通过各种计算机程序方便地进行收集和分析。因此，计算机需有足够的存储来容纳计算机程序、存储后续分析用图像和能谱数据。

7.3.4 TEM 微栅

为方便分析，需要将聚碳酸酯膜收集的空气样品转移到 TEM 的微栅中。宜使用铜的 TEM 微栅(铜网)进行分析。为确保质量，方便定位每个微栅微孔，宜使用带标记的微栅。

8 空气样本收集

8.1 采样准备

在准备空气采样时，组装好 ELPCI，将其连接到真空泵上，并根据说明书检查连接是否有泄漏。为了表征纳米尺度的炭黑和/或无定形二氧化硅颗粒，每个目标级(如所有的纳米撞击级，加上其他的目标撞击级)都宜安装聚碳酸酯膜。最大的撞击级(至少为空气动力学中位直径≥2.5 μm 的撞击级)宜安装用烃类润滑脂处理的聚碳酸酯膜，以防止最大颗粒的反弹。因为润滑脂会妨碍 TEM-EDS 的分析，这一撞击级的颗粒将不会进行进一步分析。如果需要较大撞击级颗粒的相关信息，则不再使用烃类润滑脂处理聚碳酸酯膜，以允许对较大撞击级上的颗粒进行分析，但是在这种条件下，颗粒反弹的风险会增加。说明书指定的其他准备工作，如静电计调零，宜在适当的基材安装到位后完成。采样前确定 ELPCI 操作所需的条件，包括真空泵流量、级联撞击内压力、静电计归零等各项仪器设置符合说明书推荐要求。

8.2 采样时间的确定

在开始采样之前，有必要根据采样点附近的总的相关颗粒的空气浓度确定采样时间。控制采样时间以确保基材有适宜的负载量。在可能的情况下，采样时间尽可能与目标物潜在暴露的最佳表征时间一致。建议的采样时间示例如表 3 所示。

表 3 根据采样时颗粒浓度推荐的空气采样时间示例

记录的相关尺寸范围内颗粒的空气浓度(以 PM_{10} 为例) mg/m^3	推荐采样时间 min
0～0.5	15
0.5～1.5	10
＞1.5	5

这些数值是通过实时颗粒监测仪测量得到的以 mg/m^3 为单位的空气浓度。推荐采样时间是为了防止过载对任一级颗粒的显微形态(原始颗粒、聚集体、团聚体)产生影响。根据采样时的体积流量和不同设备规定每个撞击级能承载的颗粒质量,在需要时可延长采样时间。为了更准确、更全面地对颗粒进行表征,需要时也可延长采样时间。宜用光学显微镜对各粒径段长时间采样进行一次试验评估,以了解各撞击级的负载情况,并相应的调整采样时间。如果延长采样时间后仍然能够区分沉积在基材上的单个颗粒结构,则可根据需要延长时间。

8.3 样品采集过程

由于这项工作所需采集的空气样本是区域样本,宜在需要表征空气浓度的目标材料(如炭黑或无定形二氧化硅)附近采集。在可能的情况下,宜减少或消除与目标颗粒具有相似化学、形态构成的颗粒源。例如,对于炭黑的采样,宜去除或减少燃烧产物的产生(如柴油设备),以减少结果中的干扰且更易于分析。如果能适当的确定背景位置,也可收集并考虑背景样本。所有样本均按照表 3 所建议的采样时间采集。采样完成后,关闭真空泵,并按照说明书从 ELPCI 中记录数据。空气采样完成后,小心地取出 ELPCI 各级的聚碳酸酯膜,并保存在合适的过滤介质容器中,以供后续分析。

每次空气采样时,都宜收集一个空白样本。空白样本宜用与实际采样相同的步骤和处理方式。为采集空白样本,宜在 ELPCI 入口处安装 HEPA 过滤器防止颗粒进入撞击采样器。所有其他步骤与实际采样保持相同。

9 分析过程

9.1 概述

样品分析包括将基材转移到 TEM 微栅上的准备工作、样品的显微分析以及颗粒图像和 EDS 能谱数据的收集。为了分析样品,每个样品首先在低倍率下进行观察以确定颗粒撞击的区域,然后在高倍率下通过 EDS 进行分析。EDS 谱用于识别颗粒类型并确定目标颗粒的分数比例。

9.2 基材的制备

准备用于 TEM-EDS 分析的聚碳酸酯膜,并按照 ISO 10312 将其转移到 TEM 微栅上。每个基材至少准备三个待测微栅,将待测微栅集中于基材的中心区域,以最大可能用微栅捕获撞击区域的颗粒。在微栅制备过程中尽可能地使用与颗粒位置相关的可视化信息。

9.3 样品分析

9.3.1 仪器条件

为了分析样品,显微镜先固定在一个低倍率(如 100×)下观察微栅上的转移质量并确定含有撞击点的微栅位置。在分析撞击点时,根据颗粒尺寸调整显微镜倍率,设定放大倍数为每个区域可识别 10 个～15 个颗粒。为正确地检测碳元素,需要考虑能量束或样品涂层等 TEM 设置。

9.3.2 数据收集

为了分析样本,首先需要在低倍率下扫描微栅以找到一个适于评估的高质量转移区域(如基材不可见且微栅完好无损),然后再识别刚好在撞击点之外的一个区域,这里的颗粒或结构(聚集体或团聚体)位于一个清晰的单层中且与微栅接触最少。如果没有正确地清理微栅(如微栅上有残留的基材),宜舍弃该微栅并评估使用备用微栅。在确认微栅可用并且明确撞击区域后,将显微镜调整到合适的倍率,使该倍率视野内可识别 10 个～15 个颗粒或结构。然后手动收集视野内每个完整结构(原始颗粒、聚集体

和团聚体)的 EDS 能谱和图像,并根据 ISO 22309 对峰值进行识别。EDS 能谱宜从结构的中心点开始采集。峰值浓度没有必要定量。重复该过程到至少 7 个视野直至收集到 100 个结构。此外,对于每个视野,在没有目标颗粒的位置收集背景光谱,以表征微栅和涂层造成的潜在影响。

识别在收集光谱和图像之后,对每个光谱基本元素组成进行分析,以便识别颗粒。除了 EDS 光谱外,从图像中获取的形貌信息也可用于识别颗粒。炭黑和无定形二氧化硅的标样可用于与收集的图像进行比较,以验证图像中所选颗粒的识别结果。例如,具有明显碳峰而没有其他化学信号(考虑背景光谱)的颗粒且与炭黑形貌一致时,该颗粒可被识别为炭黑(见图 1,识别为炭黑的 EDS 能谱和结构示例)。本方法可用于利用化学信息和形态信息识别炭黑和无定形二氧化硅,同时也可用于通过化学方法识别气溶胶中的其他颗粒。如果在一个撞击级中可识别出至少 100 个结构,通过计算就可得到每种类型颗粒(通过化学/形貌联合识别)在这 100 个结构中的占比。

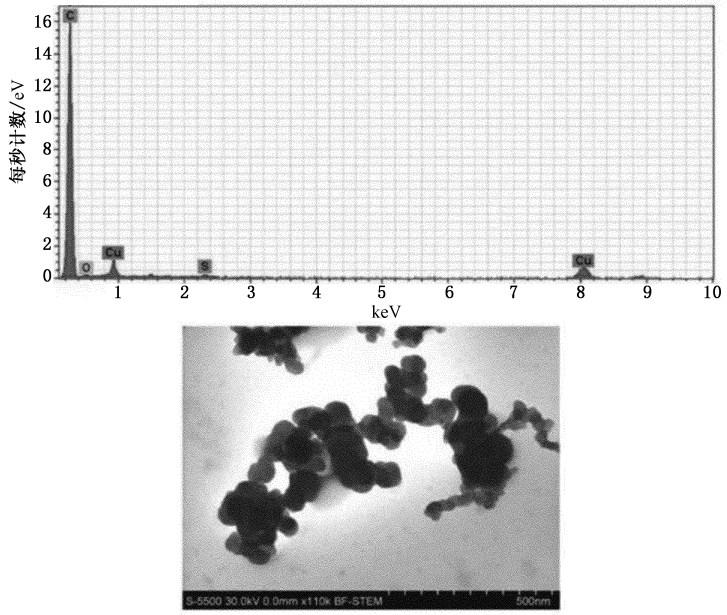

图 1　识别为炭黑颗粒的 EDS 能谱(上)和显微图像(下)

9.4　空气浓度计算

通过对所有样品进行显微分析,并按颗粒类型确定颗粒比例后,能使用公式(1)计算空气中炭黑和/或无定形二氧化硅的浓度:

$$C_{\mathrm{mat},x} = F_{\mathrm{mat},x} \times C_{\mathrm{total},x} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中:

$C_{\mathrm{mat},x}$ ——在撞击采样器 x 撞击级上采集的目标材料的空气浓度;

$F_{\mathrm{mat},x}$ ——在撞击采样器 x 撞击级上采集的颗粒中识别为目标材料的颗粒的分数;

$C_{\mathrm{total},x}$ ——在撞击采样器 x 撞击级上采集的所有颗粒的总空气浓度。

每个粒径段中总颗粒数的空气浓度根据 ELPCI 的读数获得。ELPCI 报告的空气颗粒浓度取决于目标材料的颗粒密度。如果目标材料颗粒密度的信息是可获得的,则应直接使用。否则,对于混合粉尘环境,应使用 ELPCI 默认的颗粒密度。由显微观察结果确定每种类型颗粒的分数。

除包含最大粒径段的情况外,任一尺寸范围目标颗粒的空气浓度都可按颗粒类型进行计算。按颗粒类型计算纳米尺度范围内颗粒的总浓度,应使用公式(2):

$$C_{\mathrm{mat,nano}} = \sum C_{\mathrm{mat},x} \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：

$C_{\mathrm{mat},x}$ ——在撞击采样器 x 撞击级上采集的目标材料的空气浓度；

$C_{\mathrm{mat,nano}}$ ——在撞击采样器中采集到的目标纳米颗粒的总空气浓度。

10 不确定度

按粒径区分的炭黑或无定形二氧化硅颗粒浓度的测量不确定度主要是由 ELPCI 对颗粒进行计数和用 TEM/EDS 对颗粒进行识别过程中的不确定度所引入的。在 10.1 和 10.2 中分别对这些不可量化的不确定度进行概述。

10.1 用 ELPCI 对颗粒进行计数

ELPCIs 具有严格的设计规范，以确保合适的粒径分级和颗粒浓度的测量。在 ELPCI 中，粒度分级是由严格控制的内部压力决定的，这可通过撞击在级联的各撞击级上来进行粒度分级。在采样过程中对压力进行实时监控，并将压力控制在说明书规定的范围内，这将有助于确保按说明书的预估进行合适的分级。对于维护良好且功能正常的 ELPCIs，与压力偏差相关的不确定性可忽略不计。如果在采样过程中压力读数偏离了说明书的规定范围，需谨慎描述依据尺寸对颗粒的计数。

除了粒径分级之外，颗粒电荷对颗粒计数也是很重要的，这是因为颗粒电荷是目前用于确定每个撞击级颗粒数的主要依据。当颗粒进入 ELPCI 时，它们被带上电荷。根据颗粒到达的撞击级，ELPCI 软件根据在该级检测到的电流来表征到达该级的颗粒。要精确地测定由颗粒撞击造成的电流变化，必须准确地按级建立基准电荷，确保采样前静电计在推荐的规格范围内(如静电计归零)，以减少由背景电流造成的不确定性。如果静电计归零不合适，ELPCI 测出颗粒数可能会偏高。

此外，由于 ELPCI 按照颗粒空气动力学直径进行分级，关于电荷和电流的所有假设都基于颗粒为球形，目标材料与球形的空气动力学行为的偏差可能会使目标颗粒比球形颗粒携带更多或更少的电荷，因此可能会导致每级预估颗粒数过多或过少。通过比较 ELPCI 与其他颗粒计数设备的结果，可得到特定材料按粒径区分计数准确性的相关信息。以炭黑和无定形二氧化硅为例，对于颗粒空气动力学直径为 30 nm 或更大的颗粒，ELPCI 测得颗粒数与其他设备的预测相似。ELPCI 校准所引入的测量不确定度需要考虑。

最后，尽管 ELPCI 作为目前该类设备的代表，不仅可按粒径对颗粒进行计数，还可通过离线分析满足所采集样品的分析要求，但在采样器内的高压空气流速可能会造成颗粒反弹到较低级并使颗粒团聚，从而导致低级的颗粒浓度升高。尽管已采取用烃类润滑脂处理较高撞击级等方法来减少颗粒反弹数量，但这一现象仍然存在。在颗粒反弹或团聚的发生时，会高估在职业环境中的暴露。这是有关测量结果不确定度的一个重要考虑因素，因为根据这些结果得出的任何结论仍然是保护健康的。

10.2 用 TEM/EDS 对颗粒进行分析

在按尺寸范围计算特定材料的空气浓度时，需要用 TEM/EDS 对每级颗粒的类型进行确定。这部分分析的不确定性来源包括如下方面。

——颗粒向微栅转移的效率。如果颗粒转移效率受到颗粒组成的影响，那么在分析中预测的颗粒类型比例可能无法代表真实样品。但由于颗粒组成对颗粒传递效率的影响很低，这一原因导致的不确定性很小。

——微栅上颗粒的化学识别。按照 ISO/TS 10798 所述，化学识别可能受到以下几个参数的影响。

- EDS 光谱峰间较差的分辨率。
- 微栅成分造成的干扰(如碳涂层)。通过与背景光谱的比较，可减少这种不确定性。

- 颗粒中与目标颗粒化学组成和形态相似的混杂物，识别已知的潜在混杂物，并尽可能在采样前进行控制可减少这种不确定性。
- 沉积在基材上的颗粒发生团聚。聚碳酸酯膜具有很强的静电，可能会导致沉积在基材上的颗粒发生移动和团聚。虽然这种沉积后的团聚不一定会影响颗粒计数，但不同化学性质颗粒形成异质团聚可能会影响颗粒识别。

11 测试报告

测试报告应包含但不限于以下信息：

a) 所依据的文件编号(包括其发布年份)；
b) 样品的信息；
c) 样品采集地点；
d) 采样日期、时间和必要的采样数据；
e) 分析人员身份；
f) 本文件中未明确规定或被视为可选的所有程序；
g) 设备和试验条件；
h) 炭黑或无定形二氧化硅浓度计算方案说明；
i) 分析结果汇总，包括样品编号、撞击级/粒径段、总颗粒数(用个/cm^3 表示)、不同类型颗粒所占百分比、不同类型颗粒空气浓度(用个/cm^3 表示)；
j) 撞击级上至少 10 个具有代表性颗粒的 TEM 图像和 EDS 能谱等支持数据。

附 录 A
（资料性）
案例研究概述

本文件中描述的方法分别应用于两个轮胎制造工厂，以评估混合轮胎配料时空气中炭黑和无定形二氧化硅的浓度，以便进一步了解潜在的职业暴露。本文附录中对这项工作进行了概述，该工作详细内容见参考文献[4]。

使用 ELPCI 在两个轮胎制造厂各采集四个空气样品，样品是在工人们将原料倒入封闭式混炼器附近的混合区采集的。在每个工厂中，当橡胶混合料中的炭黑为主要填料时，收集两个空气样品；当橡胶混合物中的无定形二氧化硅为主要填料时，再收集两个空气样品。每个样品的采样时间都是 10 min。聚碳酸酯膜作为 ELPCI 的收集介质，被转移到 TEM 微栅，并利用 STEM 和 EDS 分别对微珊上面颗粒的形态和元素组成进行分析。对在每个尺寸撞击级中约 100 个颗粒的形态进行分析，并将颗粒分为炭黑、无定形二氧化硅和其他三类。此外，根据 EDS 测出的不同级炭黑和无定形二氧化硅的相对比例和 ELPCI 测出的总颗粒浓度，可确定不同尺寸炭黑和无定形二氧化硅的颗粒浓度。

炭黑和无定形二氧化硅是这两家工厂中存在颗粒的主要类型。炭黑占所有撞击级颗粒构成的 53.9%，占纳米撞击级颗粒构成的 54.3%；无定形二氧化硅分别占所有撞击级和纳米撞击级颗粒结构的 31.4%和 43.4%。由于试验工厂和橡胶混合物中主要填料的不同，纳米级炭黑[(8 897～77 587)个/cm^3]和无定形二氧化硅[(355～22 170)个/cm^3]结构类型的预估浓度范围很大。然而，基于目前已知的关于这些纳米颗粒危害性的信息，本研究中测量的暴露浓度远远低于这两种颗粒可观察到有副作用的浓度值，表明工人并不可能处于危害中。

参 考 文 献

[1] Dekati,2011.ELPI+ User Manual Version 1.14.Dekati,Ltd.Tampere,Finland.

[2] Gordon SC,Butala JH,Carter JM,Elder A,Gordon T,Gray G,Sayre PG,Schulte PA,Tsai CS,West J,(2014) Workshop report:Strategies for setting occupational exposure limits for engineered nanomaterials.*Regulatory Toxicology and Pharmacology*;68:305-11.

[3] Hansen SF,Baun A,(2012) European regulation affecting nanomaterials—Review of limitations and future recommendations.*Dose Response*;10:364-83.

[4] Kreider M.L.,Cyrs W.D.,Tosiano M.A.,Panko J.M.,(2015) Evaluation of quantitative exposure assessment method for nanomaterials in mixed dust environments:Application in tire manufacturing facilities.*Ann Occup Hyg*;59:1122-34.

[5] van Broekhuizen P,Dorbeck-Jung B,(2013) Exposure limit values for nanomaterials—Capacity and willingness of users to apply a precautionary approach.*J Occup Environ Hyg*;10:46-53.