纳米、微米微粒粒度标准物质研究与应用进展

伊纪峰 翁锡佳 徐凯 周维
江苏省计量科学研究院，中国 ·江苏 南京 210023

摘要：微粒粒度标准物质是标准化测量中量值传递与溯源的主要载体，伴随纳米科技与粉体技术的飞速发展，化工、医药、洁净环境及环境监测等领域对于微粒标准物质的需求日益增多，本文介绍了微粒标准物质在不同领域的应用及研究现状，以及微粒粒度标准物质的制备与定值方法，总结了国内外微粒粒度标准物质的发展状况，阐述了我国微粒标准物质产业存在的问题和面临的差距，为产业发展提供一定的参考。

关键词：微粒粒度标准物质；制备工艺；定值方法；应用现状

Research and Application Progress of Nano– and Micro–Particle Size Reference Materials

Yi Jifeng, Weng Xijia, Xu Kai, Zhou Wei
Jiangsu Institute of Metrology, China Jiangsu Nanjing 210023

Abstract: Particulate particle size reference materials are the primary carrier for quantity value transfer and traceability in standardized measurement. With the rapid development of nanotechnology and powder technology, the demand for particulate reference materials in fields such as chemicals, pharmaceuticals, clean environments, and environmental monitoring is increasing day by day. This paper introduces the applications and research status of particulate reference materials in different fields, as well as the preparation and certification methods of particulate particle size reference materials, summarizes the development status of particulate particle size reference materials at home and abroad, and elaborates on the problems and gaps faced by China's particulate reference material industry, providing a certain reference for industrial development.

Keywords: Particle size certified reference material; Preparation process; Certification method; Application status

0 引言

随着生产力与科学技术的发展，原本一些“看不见”的物质正变得越来越受到关注，而这些物质就是俗称的“微粒”。依据其粒径的大小，可以将微粒分为纳米、微米、亚微米微粒，微粒广泛应用在涂层、生物医学，先进材料和环境保护等领域，微粒的粒度在涂料、催化剂、材料、环境监测和医药等领域具有重要影响，有较大的研究价值[1]，形成了相应的研究热点，对粒度进行准确和标准化测量的需求也日益增多，微粒标准物质是标准化测量中量值传递与溯源的主要载体，是保证测量结果准确性和可比性的得力工具。微粒标准物质的重要性不言而喻。本文结合国内外已获批的微粒标准物质的研制情况，总结相关标准物质研制流程及技术，分析相关领域存在的问题，为微粒标准物质的研制和发展提供一定的参考，以期为推动微粒标准物质的研发，扩展其在不同领域的应用提供帮助。

1 微粒粒度标准物质应用及分类概况

微粒粒度标准物质可应用于各类粒度仪的校准与性能验证，粒度测量方法准确度的评价，粉体粒度测量过程的质量评价以及实验室计量认证与测量仲裁，对粉体质量控制、生物医学和纳微米技术具有重要意义[2]；粒度标准物质在工业生产中应用广泛，在医药、化工、环境监测等领域，用于精确控制如纳米药物、化妆品成分等产品的粒径分布，确保产品的一致性和可靠性，粒度标准物质还大量用于校准 PM2.5 监测仪等设备，确保对空气中颗粒物浓度和粒径分布的测量准确，为环境保护提供数据支持，目前计量领域使用的亚微米粒子有用于尘埃粒子计数器的粒径分别为 0.3、0.5、0.7、1.0 μm 的聚苯乙烯粒子，和用于环境检测 GB / T 18204.2 - 2014《 公共场所卫生检验方法第 2 部分：化学污染物》的粒径为 0.6 μm 的聚苯乙烯粒子，以及粒径谱仪和尘埃粒子计数器校 准用的粒径为 0.3 ~ 1.2 μm 的聚苯乙烯粒子[3]。

微粒粒度标准物质一般为单分散和多分散两种类型，单分散标准物质颗粒粒径高度均一，分布极窄，几何标准偏差小于 1.2%，多分散标准物质颗粒粒径覆盖一定范围，

分布较宽，包含多种尺寸的颗粒，两者在实际应用中有不同的使用范围和目的。目前制备微粒标准物质的材质主要有聚苯乙烯，二氧化硅、硼酸盐玻璃和钠钙玻璃等，其中硼酸盐玻璃和钠钙玻璃多用于微米级球形颗粒标准物质。而二氧化硅微粒作为无机材料性能上更接近玻璃，热稳定性激光耐受性强，化学稳定性高，有研究证实其在 30 纳米尺度上粒径分布窄，其 RFWHM 约 11%，而聚苯乙烯在 30 纳米尺度上粒径分布窄，其 RFWHM 约 60%[4]，但二氧化硅微粒制备难度大，生产成本高，在一定程度上限制了其应用。单分散交联聚苯乙烯微球，因其较好的耐热性、耐溶剂性、粒径均匀可控、材料密度 1g /cm^3 左右、实际粒径和动力学粒径相当而被当作粉尘计量用理想的标准粒子，得到了广泛的研究与应用，是当下最主流的微粒粒度标准物质。当然近年来随着纳米科技的发展，也有金纳米粒度、二氧化铈微球粒度等纳米尺度的微粒标准物质获批，其中金纳米粒度标准物质，尺寸可控，性质明确，其粒径多经过透射电镜（TEM）、原子力显微镜（AFM）等多种独立方法交叉定值，具有优秀的计量溯源性，而二氧化铈微球是无机氧化物，比重大、耐高温，且耐酸碱腐蚀。它不会像聚苯乙烯微球那样在有机溶剂中溶胀，也不会像二氧化硅微球那样不耐碱和氢氟酸，水热稳定性更好，两者均有一定的应用与研究进展。

2 微粒粒度标准物质的制备技术路线

微粒粒度标准物质的制备主要包括，标准粒子的合成制备、均匀性、稳定性检验，定值及不确定度评定工作，其中标准粒子的合成制备是最基础的工作，其中粒径控制与形态分布是关键所在，聚苯乙烯微粒粒度标准物质主要采用聚苯乙烯（PS）或聚苯乙烯 - 二乙烯苯（PS-DVB）乳胶微粒制成悬浮液，合成方法主要有乳液聚合法、分散聚合法、无皂乳液聚合法、微乳液聚合法、种子聚合法和溶胀聚合法等[5]。目前对微粒粒径测量原理主要有沉降法，显微镜法，电感应法，光散射法，光衍射法，图像法等[6]，作为微粒粒度标准物质的定值方法主要是显微镜法，主要包括透射电镜 TEM，扫描电镜 SEM 和原子力显微镜 AFM，其中扫描电镜 SEM 是一种绝对测量方法[7]。

3 国外微粒度标准物质研制现状

目前国外的微粒粒度标准物质主要有美国国家技术标准研究院 (NIST) 研制的聚苯乙烯微球 SRM1690-1694 系列标准物质，以及作为参考物质（RM）应用于生物医学研究的纳米颗粒标准物质的金纳米颗粒 RM8011，8012，8013 系列标准物质，以及欧盟委员会联合研究中心（BCR）研制的聚苯乙烯微球 CRM165-167 系列标准物质。日本国家计量院下属的计量标准综合中心（NMIJ），其微粒标准物质体系覆盖了聚苯乙烯（PSL）、二氧化钛、金纳米等材质，其中 NMIJ CRM 5722-a 系列产品，直径和质量均直接溯源至国际单位制。除此以外一些商业公司如美国赛默飞世尔公司也有 DUKE 系列的微粒粒度标准物质。

4 国外微粒度标准物质研制现状

与发达国家相比，我们的微粒粒度标准物质研制起步较晚，最早的标准物质研发立项于从上世纪 80 年代，是由核工业北京化工冶金研究院于 1989 年获批的 GBW(E) 120001-120008 系列标准物质，其粒径范围为（1.98~75）μm，目前已停售，无稳定供应。但伴随着科学技的发展及相关测试需求的日益增多，我国在微粒粒度标物方面迎来了高速发展，中国计量院，中科院理化研究所，北京市计量院，中国石油大学重质油国家重点实验室以及海岸鸿蒙等科研机构和商业公司的努力下，我国已经获批近百种聚苯乙烯和二氧化硅微粒标准物质，粒径覆盖 100 纳米到微米范围[8]，除此以外中国计量院还研制了 GBW12037（15.9nm，U_{rel}=6.2%(k=2)）和 GBW12038（24.4nm，U_{rel}=6.2%(k=2)）两种金纳米粒度标准物质，中国科学院过程工程研究所研制的 GBW12024（222.7nm，U_{rel}=2.1%(k=2)），GBW12025（155.1nm，U_{rel}=4.6%(k=2)），GBW12026（133.5nm，U_{rel}=4.4%(k=2)）二氧化铈微球粒度标准物质，以及北京计量院研制的编号 GBW（E）130826~130837 可以用于生物检测，流式细胞仪校准等的荧光聚苯乙烯微粒粒度标准物质。

5 总结与展望

伴随纳米科技与粉体技术的飞速发展，化工、医药、洁净环境及环境监测等领域对于微粒标准物质的需求日益增多。我国微粒标准物质的研究起步较晚，但近年来关于制备方法及定值技术的不断完善，我国的微粒标准物质迎来了高速发展，甚至国二氧化铈微粒这一领域做到了国际首创，但与 NIST 等国际先进水平相比在仍存在一定差距，主要体现在以下方面

5.1 通用产品体系覆盖

在美国和日本，微粒标准物质已经形成了从纳米到微米、材质多样、分布类型完备产品体系。目前国内获批的微粒标准物质虽然很多，但种类和分布类型单一，粒径 100 纳米以下的微粒标准物质明显偏少，以 PM2.5 大气颗粒为例，国内标物种类与目标组分相对单一，而 2025 年国

内才获批了第一个宽分布聚苯乙烯微粒粒度标准物质，填补了这一领域的空白，结束了进口依赖。

5.2 SI 溯源能力

国际顶级标准物质如日本 NMIJ 的 CRM 5722-a，已经开始直径和质量均直接溯源至国际单位制（SI），采用电重力气溶胶天平（EAB）等原级方法定值，粒径变异系数（CV）可低至 0.75%。我国目前的定值手段仍以透射电镜（TEM）比对法为主。例如二氧化铈微球的标准值是通过“晶种诱导法”合成后，经电镜观测定值，虽然相对不确定度做到了 2.1%-4.6%，但这本质上是一种相对溯源，而非直接向 SI 单位的物理原级溯源。这种“根”上的差异，决定了我们在面对最前沿的半导体、气溶胶计量需求时，仍落后于国际顶级机构。

5.3 商品化程度和供应保障周期

我国虽然获批的微粒标准物质比较多，但多存在商品化程度较低的问题，不少品类存在生产周期较长或者长期缺货的状态，计量品控体系的建设仍任重道远，微粒标准物质的产业规模化和品控稳定性上，仍需要追赶国外顶级机构。

综上所述，对于我国微粒标准物质产业来说，首先是要加快计量品控体系建设，补齐聚苯乙烯通用品类的 SI 溯源能力，方能形成体系建全，原级溯源，品控稳定的微粒标准物质产业。

参考文献：

[1] 刘忍肖，高洁，葛广路. 我国纳米标准样品研究进展[J]. 中国标准化，2012(10):5.DOI:10.3969/j.issn.1002-5944.2012.10.018.

[2] 陈胜利，赵相东，孙伟等. 微米级粒度标准物质的研制[J]. 中国粉体技术，2022(002):028.

[3] 赵晓宁，罗月，张国城等. 亚微米聚苯乙烯微粒粒度标准物质研制[J]. 化学分析计量，2021.DOI:10.3969/j.issn.1008-6145.2021.04.001.

[4] Konan Y N , Cerny R , Favet J ,et al.Preparation and characterization of sterile sub-200 nm meso-tetra(4-hydroxylphenyl)porphyrin-loaded nanoparticles for photodynamic therapy[J].European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics, 2003, 55(1):115-124.DOI:10.1016/S0939-6411(02)00128-5.

[5] 魏枝芝，林虎，陈悦等. 单分散聚苯乙烯交联微球可控制备的研究进展[J]. 高分子通报，2016(4):32-36.DOI:10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.04.004.

[6] 胡向军，刘俊杰，张文阁. 亚微米 - 微米级粒径的国家标准物质研制[J]. 中国粉体技术，2017, 23(3):4.DOI:10.13732/j.issn.1008-5548.2017.03.017.

[7] 刘科，钟志成. 扫描电子显微镜图像的特征提取方法研究[J]. 现代电子技术，2018, 41(22):4.DOI:10.16652/j.issn.1004-373x.2018.22.017.

[8] 孟雪，刘冉，王冰玥等. 纳米 / 亚微米 / 微米粒度标准物质研究进展[J]. 计量技术，2020(1):6.DOI:CNKI:SUN:JLJS.0.2020-01-003.

作者简介：伊纪峰（1984.03-），男，汉族，山东淄博，硕士，工程师，研究方向：化学计量测试。