

Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163—2010

**Е. В. ЛЕСНИКОВ, О. В. КАРПОВ, М. В. БАЛАХАНОВ, Д. М. БАЛАХАНОВ,
Д. А. ДАНЬКИН**

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Москва, Россия, e-mail: lesnikov@vniiftri.ru

Описаны методы измерений, аппаратурный состав и результаты сличений усовершенствованного государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163—2010, предназначенного для воспроизведения, хранения и передачи единиц размера частиц аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов в диапазоне 0,03 — 1000 мкм и счетной концентрации частиц в диапазоне 10^5 — 10^{12} м⁻³.

Ключевые слова: эталон, дисперсные параметры, размер и счетная концентрация частиц.

The measurement methods, instruments composition and the results of comparison of the advanced state primary standard of units of the disperse parameters of aerosols, suspensions and powdery materials 163—2010 developed and created in VNIIFTRI are described. The primary standard is intended for reproduction, storage and the transfer of units of aerosols, suspensions and powdery materials particle sizes in the range 0,03 — 1000 microns and of number concentration of particles in the range 10^5 — 10^{12} м⁻³.

Key words: standard, dispersion parameters, size and number concentration of particles.

Средства измерений (СИ) параметров аэрозолей, супензий и порошков широко применяют в экологии и санитарии, медицине и биологии, цементной промышленности, электронике, энергетике, космической и авиационной промышленности, при научных исследованиях. Важно отметить, что частицы городской пыли содержат до 80 % тяжелых металлов и органических соединений, отрицательно влияющих на здоровье человека, что нашло отражение в разработке требований, регламентирующих биологически опасные уровни содержания частиц в аэрозолях.

Парк аппаратуры для измерений параметров аэрозолей и супензий состоит более чем из ста типов приборов как отечественного, так и зарубежного производства и, по оценкам авторов, достигает полутора миллиона экземпляров.

Задача обеспечения единства измерений дисперсных параметров аэрозолей и взвесей была поставлена в начале 90-х годов ХХ в. [1]. В 1997 г. во ФГУП «ВНИИФТРИ» была завершена разработка комплекса СИ счетной концентрации частиц в аэрозолях и супензиях и единицы среднего размера частиц в аэрозолях, супензиях и порошкообразных материалах, который был утвержден в качестве установки высшей точности УВТ 91-А—97 [2]. В 2003 г. на базе УВТ был создан и утвержден государственный первичный эталон дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163—2003, предназначенный для метрологического обеспечения этого вида измерений [3]. В промышленно развитых странах метрологическое обеспечение (калибровка, верификация) осуществляется с использованием стандартов размера частиц, выпускаемых, например, фирмами Thermo Scientific (США) [4] или BS-Partikel (Германия) [5]. Эти стандарты производят из раз-

личных материалов в широком диапазоне размеров — от 20 нм до 3 мм. Наибольшее распространение получили латексные сферы фирмы Thermo Scientific, сертифицированные в НИСТ (США). Калибровку этих сфер выполняют методами оптической микроскопии (для сфер диаметром не менее 1 мкм), динамического рассеяния света или лазерной дифракции (диаметр не более 1 мкм). Основным недостатком ГЭТ 163—2003 являлось то, что нижняя граница измерения размеров частиц ограничивалась 0,5 мкм, что не отвечало возросшим требованиям [6].

С 2007 г. во ВНИИФТРИ проводили работы по совершенствованию эталона с целью расширения нижней границы диапазона измерений размеров частиц до 30 нм. Решение этой задачи позволяло осуществлять поверку, калибровку и испытания всего парка современных высокочувствительных приборов для измерения дисперсных параметров аэрозолей и взвесей.

К основным дисперсным характеристикам дисперсной среды относят размер частиц, выраженный в единицах длины, и их счетную концентрацию, выраженную в количестве частиц в единице объема. Сложность измерения этих параметров связана с зависимостью ряда физических свойств частиц (механических, электрических, магнитных, оптических и др.) от их размера и формы. Поэтому при разработке эталонной аппаратуры необходимо было опираться на некоторые модельные представления. Например, в современных анализаторах параметров частиц алгоритм измерения построен на предположении сферичности исследуемых частиц, что позволяет однозначно определять размер как диаметр или радиус сферы.

Для измерения параметров частиц в субмикро- и нанометровом диапазонах размеров в аэрозолях в состав эталона введен дифференциальный анализатор подвижности TSI 3936, при помощи которого определяют дисперсные характеристики частиц аэрозоля в интервале 6—1000 нм. При передаче единицы длины использовали латексные сферы. Их генерация осуществлялась с применением генератора HIAC Royco Model 256 путем распыления водной взвеси латексных сфер и ее дальнейшего осушения в аэродинамическом тракте прибора. Получение аэрозольных частиц таким способом является традиционным для дисперсных систем. Однако его применение существенно ограничивает присутствие на выходе прибора не только отдельных частиц, но и их конгломератов. Осушение и нагрев до высокой температуры воздуха генератора не приводят к желаемым результатам, при которых на выходе образуются частицы аэрозоля с размерами, соответствующими размерам латексных сфер. Положительный эффект дает использование электроионизационного спрея, широко распространенного в технике массовой спектроскопии. При этом дробление капель происходит под воздействием электростатического поля между капилляром и испарительной камерой, в которой испарение воды осуществляется с помощью азота или чистого воздуха. Таким образом, передача единицы размера в диапазоне 498—1028 нм выполнялась с использованием указанного выше генератора и взвесей латексных сфер [7], измеренных при помощи дифракционного измерителя дисперсности в составе ГЭТ 163—2003. Затем по результатам измерений дифракционного измерителя и прибора TSI 3936 (табл. 1) строилось уравнение линейной регрессии

$$Y = 0,99 + 4,92.$$

Таблица 1

Передача размера (калибровка) от дифракционного измерителя дисперсности к TSI 3936

Номинальный диаметр частицы латекса, нм	Результат измерений частицы латекса при помощи		Фирма—изготовитель частиц латекса
	дифракционного измерителя, d , нм	TSI 3936, \bar{Y} , нм	
21,4	—	22,2	Duke Scientific
41,4	—	42	Duke Scientific
60,6	—	61	Duke Scientific
82,7	—	82	Duke Scientific
100,2	—	101	Duke Scientific
498	500	501	Duke Scientific
522	522	527	BS-Partikel
596	600	600	Duke Scientific
701	701	703	Duke Scientific
1028	1028	1016	BS-Partikel
1300	1308	—	Invitrogen
2900	2980	—	ВНИИСК [7]
3500	3550	—	ВНИИСК
5080	5070	—	BS-Partikel

При пренебрежении аддитивной составляющей уравнения линейной регрессии

$$Y = 0,99d \quad (1)$$

вычислялась погрешность между измеренным и рассчитанным по (1) значениями. Результаты измерений приведены на рис. 1. Коэффициент корреляции между экспериментально полученными результатами (показаны точками) и прямой, описываемой (1), составлял $R = 0,9999$, погрешность измерений — 0,74 %.

Для проверки результатов передачи единицы размера в 2010 г. были проведены межлабораторные сличения, в которых приняли участие четыре лаборатории: ВНИИФТРИ, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, ВНИИМ им. Д. И. Менделеева и Гриффитский Университет (Австралия). Исследовались приборы, реализующие метод дифференциальной электрической подвижности (SMPS): три прибора фирмы TSI различной модификации и один — фирмы GRIMM (ВНИИМ им. Д. И. Менделеева). Сличения проводились с использованием электроискрового генератора [8], который при этом передавался от одного участника другому. Результаты сличений приведены в табл. 2.

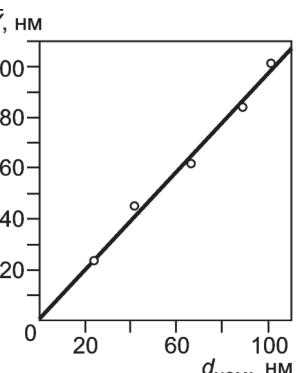


Рис. 1. Передача единицы размера в нанометровую область

Таблица 2
Результаты межлабораторных сличений лабораторий-участниц ВНИИФТРИ, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, ВНИИМ им. Д. И. Менделеева (Россия) и Гриффитского Университета (Австралия)

Материал электроискрового генератора	Средний размер частиц, нм	Максимальное отклонение σ , %
Серебро	14,2	2,1
Сталь	28,2	2,0
Алюминий	57,5	2,3
Латекс	74,2	2,4

В 2011 г. во ВНИИФТРИ были проведены межлабораторные сличения, в которых приняли участие ведущие лаборатории в определении дисперсных параметров аэрозолей из Европы и Австралии: Гриффитский Университет (Австралия), Университет Париж 12 Валь де Марн (Франция), Фраунгофера Институт Токсикологии и Экспериментальной Медицины и фирма TSI GmbH (Германия), ВНИИФТРИ, НИФХИ им. Л. Я. Карпова. Результаты сличений представлены на рис. 2.

Для дополнительного и независимого метода измерений параметров частиц в аэрозолях и взвесях во ВНИИФТРИ был разработан интерферометрический измеритель дисперсности для определения среднего размера и концентрации частиц. Интерферометрический метод основан на анализе изменений амплитудных и фазовых соотношений интерферограмм, полученных до и после введения частиц в рабочий объем интерферометра.

Этот метод также позволяет уточнять действительную и мнимую части показателя преломления частиц аэрозоля или взвеси, что достаточно важно при измерении параметров наночастиц. Метрологические исследования интерферометрического измерителя дисперсности проводились путем

Государственные эталоны

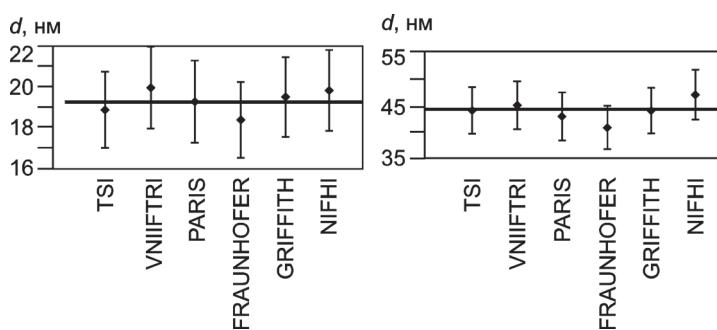


Рис. 2. Результаты межлабораторных сличений по определению диаметра частиц аэрозоля

измерения размеров взвешенных в воде частиц латексов в диапазоне 30—100 нм. При этом частицы латекса помещали в кварцевую кювету, которую, в свою очередь, располагали в интерферометре. Номинальный размер частиц указан в сертификате, выданном NIST. Результаты измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты исследования интерферометрического измерителя дисперсности

Измеренный размер частиц латекса интерферометрическим измерителем дисперсности $d_{\text{изм}}$, нм	Номинальный размер частиц латекса $d_{\text{ном}}$, нм	$d_{\text{изм}} - d_{\text{ном}}$, нм	Погрешность интерферометрического метода, %
22,0	21,4	0,6	2,8
43,0	41,4	1,6	3,7
63,0	60,6	2,4	3,9
84,0	82,7	1,3	1,6
105,0	100,2	4,8	4,8

Для обеспечения поверки и калибровки наиболее распространенных в данном виде измерений счетчиков аэрозольных частиц взамен устаревшего счетчика ИЗ-2 в состав эталона были включены счетчики аэрозольных частиц типа SOLAIR-3100, Handheld 3016, Fluke 983. Передача единицы размера частиц этим счетчикам осуществляется с помощью латексных сфер, которые, в свою очередь, калибруются на эталонном видеоанализаторе или лазерном дифракционном анализаторе в составе ГЭТ 163—2010. Функциональная схема эталона показана на рис. 3. Эксплуатация эталона осуществляется при нормальных условиях в чистом помещении типа КОЧ «Ламинар-С»-086.

Ниже приведены составляющие неисключенной части систематической погрешности при воспроизведении размера и счетной концентрации частиц.

Составляющие неисключенной части систематической погрешности измерения размера частиц Θ_i , %

Погрешность

измерения амплитуды A 2,2
определения коэффициента, связывающего пространственные координаты с длиной волны зондирующего излучения 1,0

измерения периода 1,0
определения R 0,5
Корректирующий множитель Каннегема $C(p, T)$ 0,05

Вариация

коэффициента преломления m_0 0,05
количества элементарных зарядов n 3,0
высокого напряжения U 0,2
Погрешность определения длины электростатического классификатора L 0,22
Изменение
динамической вязкости $\mu(T, p)$ 0,13
расхода аэрозоля Q 1,0
Погрешность определения диаметра электростатического классификатора
внешнего r_2 0,13
внутреннего r_1 0,07

Составляющие неисключенной части систематической погрешности измерения счетной концентрации частиц Θ_i , %

Погрешность

определения коэффициента пропускания K 0,5
измерения длины рассеивающего объема L 0,02
измерения сечения экстинкции $ReS(0)$ 4,0
дискретности отсчета C 0,01

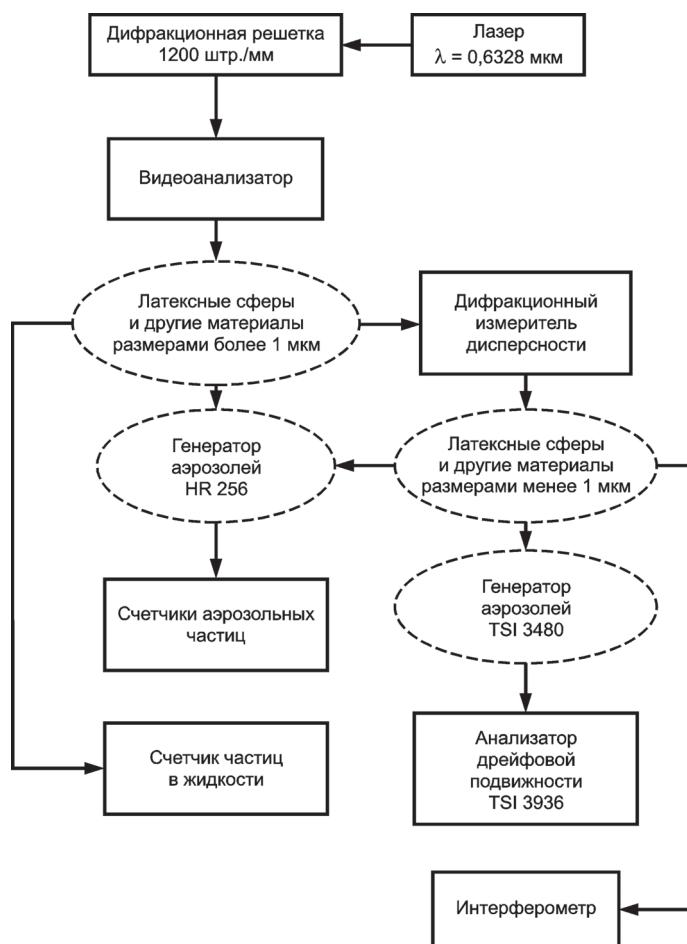


Рис. 3. Функциональная схема эталона ГЭТ 163—2010

Государственные эталоны

измерения расхода Q	1,0
«мертвого» времени t_s	1,0
дискретности отсчета C_d	0,01
измерения амплитуды A	1,2

Метрологические характеристики эталона рассчитываются в соответствии с [9, 10], они приведены в табл. 4.

Диапазоны значений, воспроизводимых эталоном:

размер частиц	0,03—1000 мкм
счетной концентрации	10^5 — 10^{12} м ⁻³

Таблица 4

Метрологические характеристики ГЭТ 163—2010

Метрологическая характеристика	Значение характеристики, %, в диапазоне размеров частиц, воспроизводимых эталоном, мкм	
	0,03 — 0,50	0,50 — 1000
Среднее квадратическое отклонение результатов измерений при 10 независимых измерениях, не более	2	1
Неисключенная часть систематической погрешности измерения (при $P = 0,95$), не более	4	2
Стандартная неопределенность измерений, оцененная по типу А	2	1
типу В	4	2
Суммарная стандартная неопределенность	5	3
Расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата $k = 2$	10	6

В связи с введением в эксплуатацию ГЭТ 163—2010 разработан новый проект Межгосударственной поверочной схемы, который в настоящее время находится на стадии согласования.

Заключение. Государственный первичный эталон ГЭТ 163—2010 по своим техническим и метрологическим характеристикам соответствует современному уровню развития науки и техники. Создание эталона позволило расширить нижнюю границу измерения размеров частиц вплоть до 30 нм и обеспечить поверку и калибровку СИ параметров частиц в нанометровом диапазоне. Внедрение ГЭТ 163—2010 позволяет обеспечить единство измерений при производстве нанопродукции на предприятиях электронной, фармацев-

тической и космической промышленности, а также развитие критических технологий.

Литература

1. **Балаханов М. В.** О системе метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей // Методы и средства измерений параметров дисперсных сред. М.: ВНИИФТРИ, 1991. С. 6—16.

2. **Карпов О. В., Лесников Е. В., Петров Г. Д.** Установка высшей точности для воспроизведения единиц счетной концентрации и размеров частиц в аэрозолях и суспензиях и единицы размера частиц в порошкообразных материалах // Измерительная техника. 1997. № 9. С. 68—70; **Karpov O. V., Lesnikov E. V., Petrov G. D.** Precision equipment for reproducing particle sizes and numerical concentrations in aerosols, suspensions, and powders // Measurement Techniques. 1997. V. 40. N 9. P. 917—919.

3. **Брянский Л. Н., Карпов О. В., Лесников Е. В.** Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов (ГЭТ 163—2003) // Измерительная техника. 2004. № 1. С. 3—5; **Lesnikov E. V., Karpov O. V., Bryanskii L. N.** State Primary Standard of the Units of the Disperse Parameters of Aerosols, Suspensions, and Powdered Materials // Measurement Techniques. 2004. V. 47. N 1. P. 1—4.

4. **Certified Particle Size Standards.** Duke Scientific Corporation [Электрон. ресурс]. <http://www.dukescientific.com> (дата обращения: 01.08.2012).

5. **BS-Partikel GmbH** [Электрон. ресурс]. <http://www.bs-partikel.de> (дата обращения: 02.08.2012).

6. **Лесников Е. В., Карпов О. В., Балаханов М. В.** Измерение дисперсного состава аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов // Главный метролог. 2004. № 2. С. 42—46.

7. **Всероссийский** научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева [Офиц. сайт]. <http://www.vniisk.ru> (дата обращения: 05.08.2012).

8. **Zagaynov V. e. a.** Low voltage aerosol spark generator: IAC 2010, Finland.

9. **ГОСТ 8.207—76.** ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.

10. **РМГ 43—2001.** ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерения».

Дата принятия 25.09.2012 г.