

Совершенствование Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163–2010

М. В. Балаханов, В. И. Добровольский, Д. М. Балаханов, Д. И. Беленький

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, г. п. Менделеево, Московская обл., Россия, e-mail: mera@vniiftri.ru

Описаны методы и средства измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов, входящие в состав усовершенствованного ГЭТ 163–2010. Проведено сравнение метрологических характеристик ГЭТ 163–2010 до и после его усовершенствования. Решена проблема расходимости результатов измерений, полученных различными методами, реализованными в рабочих средствах измерений, с результатами методов, реализованных в эталонной аппаратуре.

Ключевые слова: совершенствование государственного первичного эталона, дисперсные параметры, прослеживаемость, единство измерений, размер частиц, аэрозоль, взвесь, дзета-потенциал, концентрация.

На современном этапе промышленного производства в связи с развитием нанотехнологий и nanoиндустрии всё более актуальной становится проблема, связанная с обеспечением безопасности жизнедеятельности человека в загрязнённой окружающей среде, созданием природоохранных технологий и утилизацией техногенных отходов, контролем качества сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов и параметров различных сред. Производство изделий с использованием нанотехнологий связано с воздействием на биологические объекты, поэтому необходимо исключить возможность негативного воздействия как самих продуктов нанотехнологий, так и процессов нанотехнологий на здоровье человека и окружающую среду. Таким образом, высокоточные измерения параметров аэрозолей, метрология параметров аэрозвесей самым непосредственным образом связаны с глобальной проблемой контроля безопасности использования нанотехнологий.

Аэрозоли широко применяют в агропромышленном комплексе (для защиты растений, дефолиации, подкормки, дезинфекции, вакцинации животных и пр.), химической промышленности, металлургии, медицинской промышленности и т. д. Также аэрозольная тематика актуальна при создании и эксплуатации чистых помещений, в которых производят фармпрепараты и элементы современной микроэлектроники, где необходима минимизация и жёсткий контроль размеров и количества частиц в технологических средах. Измерения параметров аэрозолей важны для физических исследований атмосферы (естественных облаков, туманов, трансконтинентальных переносов пыли), в экологических исследованиях, для охраны окружающей среды. Особенно актуальными являются измерение массовой концентрации аэрозольных частиц при контроле промышленных выбросов и исследование состояния воздуха в шахтах и рабочих зонах, где скорость потока воздуха крайне мала.

Высокодисперсные среды, например аэрозоли, используют практически во всех приоритетных направлениях модернизации российской экономики, таких как технологии созда-

ния новых поколений ракетно-космической, авиационной и морской техники, нанотехнологии и наноматериалы, технологии механотроники и создание микросистемной техники, технология создания электронной компонентной базы, биомедицинские и ветеринарные технологии жизнеобеспечения, защиты человека и животных.

С начала 1990-х гг. исследования параметров аэрозолей занимают одно из ведущих мест в планах физико-химических лабораторий. Остро встал вопрос о системе метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей.

Для обеспечения единства и достоверности измерений параметров аэрозолей необходимо было разработать комплекс методов и средств, который может надёжно воспроизводить, измерять и передавать с наименьшей достижимой погрешностью параметры аэрозолей и взвесей задаваемого дисперсного состава и концентрации рабочим эталонам и средствам измерений. Перед ВНИИФТРИ, имевшим опыт работ с радиоактивными аэрозолями, Госстандартом России была поставлена задача, конечной целью которой было создание системы метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей. В начале создания такой системы в 1997 г. во ВНИИФТРИ была разработана установка УВТ 91-А-97 [1], которая возглавила локальную поверочную схему для счётчиков частиц МИ 2507–98.

В период 1998–2003 гг. на базе аппаратуры УВТ 91-А-97 с использованием опыта её эксплуатации разработан Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163–2003, утверждённый 26 июня 2003 г. постановлением Госстандарта России. Эталон возглавил соответствующую поверочную схему и предназначался для воспроизведения, хранения и передачи единиц размера частиц, счётной, объёмной и массовой концентраций, значений функции распределения частиц по размерам в аэрозолях, взвесах и порошкообразных материалах в диапазоне размеров частиц 0,5–1000 мкм [2]. Однако полупроводниковая промышленность требовала расширения нижней границы уверенно регистрируемых частиц

в технологической атмосфере производств хотя бы до 0,1 мкм, что могло бы обеспечить контроль промышленной чистоты при производстве сверхбольших интегральных схем (СБИС) ёмкостью 256 Мб с минимальным топологическим размером 0,25 мкм.

В период 2007–2010 гг. во ВНИИФТРИ проведены исследования по совершенствованию эталона с целью расширения нижней границы диапазона размеров регистрируемых частиц до 30 нм и с учётом задач микроэлектроники по производству СБИС ёмкостью 16 Гб. Эталон с улучшенными метрологическими характеристиками и расширенной нижней границей диапазона размеров регистрируемых частиц до 30 нм был утверждён приказом Росстандарта № 1016 от 11.03.2011 г. как Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163–2010 [3].

В связи с введением в эксплуатацию ГЭТ 163–2010 разработана международная поверочная схема, которая позволила учитывать требования по метрологическому обеспечению этого вида измерений во многих отраслях экономики, в том числе в микроэлектронике [4].

Немаловажным направлением дальнейшего совершенствования ГЭТ 163–2010 являлось расширение его функциональных возможностей в части воспроизведения такого актуального дисперсного параметра, как дзета-потенциал. Дзета-потенциал является параметром, который используется для определения долгосрочной стабильности суспензий и эмульсий, изучения морфологии поверхности и адсорбции газов на частицах, исследований контактов твёрдых поверхностей с жидкостью и зависит от многих факторов и характеристик исследуемой многофазной системы. Значение дзета-потенциала связано с устойчивостью коллоидных дисперсий, определяет степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной системы, применяется для характеристики продукции в медицине и нефтегазовой промышленности.

Для молекул и частиц высокое абсолютное значение дзета-потенциала означает стабильность, т. е. суспензии и эмульсии устойчивы по отношению к агрегации. При малом значении дзета-потенциала взаимное притяжение превышает отталкивание, и устойчивость дисперсии нарушается. Так, частицы с большим абсолютным значением дзета-потенциала являются электрически стабилизированными, в то время как коллоиды с меньшим абсолютным значением дзета-потенциала склонны коагулировать или флокулировать.

Создание системы метрологического обеспечения измерений единицы новой величины, воспроизводимой ГЭТ 163–2010, оправдано при широкой востребованности её измерений. Для дзета-потенциала фактическое количество приборов, построенных на реализации различных принципов (на основе детектирования доплеровского сдвига, прямой визуализации фронта массопереноса при электрофорезе, потенциометрии), оценивается до 3 тыс. Потребность рынка в таких приборах оценивается как 15–17 тыс. приборов.

С 2015 г. для достижения требуемых результатов на следующем этапе развития технической части системы метрологического обеспечения измерений параметров ча-

стиц аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов во ВНИИФТРИ в рамках ЦПВ «Проведение фундаментальных исследований в области метрологии, разработки государственных (в том числе первичных) эталонов единиц величин» проведена доработка используемых в ГЭТ 163–2010 методов измерения дисперсных параметров, выполнены исследования и найдены технические решения по совершенствованию ГЭТ 163–2010 как в части расширения нижней границы диапазона размеров до 1 нм, так и в части воспроизведения нового дисперсного параметра – дзета-потенциала.

Полученные результаты позволили в 2017 г. завершить работы по совершенствованию ГЭТ 163–2010.

Аппаратура и методы воспроизведения и передачи единиц дисперсных параметров.

Воспроизведение и передача единиц размера и счётной концентрации частиц в аэрозолях и жидких средах. Для передачи и воспроизведения единиц дисперсных параметров наночастиц в аэродисперсной среде используются два метода измерения:

метод дифференциальной подвижности (SPMS), определённый ГОСТ Р 8.775–2011 [5];

метод диффузионной аэрозольной спектрометрии по ГОСТ Р 8.755–2011 [6].

Метод дифференциальной подвижности заключается в сепарации частиц по размеру и дальнейшей регистрации концентрации частиц данной фракции. Разделение частиц по размеру осуществляется в результате зависимости скорости частиц от электрического поля, в котором движутся частицы в анализаторе. Прежде чем поступить в дифференциальный анализатор подвижности, заряд частиц аэрозоля приводится к больцмановскому распределению путём достижения равновесного состояния в нейтрализаторе. После дифференциального анализатора подвижности частицы поступают в конденсационный счётчик частиц, где выполняют роль ядер конденсации перегретой жидкости и после охлаждения подсчитываются оптическим счётчиком.

В методе дифференциальной подвижности размер (диаметр d) частиц определяется по формуле

$$d = N_e S_C / (3Z\pi\eta),$$

где N_e – количество элементарных зарядов на частице; S_C – поправочный коэффициент Каннингема на скольжение газа; Z – дифференциальная электрическая подвижность; η – динамическая вязкость.

Аппаратура усовершенствованного ГЭТ 163–2010 дополнена счётчиком ядер конденсации с системой двойного укрупнения и нейтрализаторов на основе мягкого рентгеновского излучения. В модернизированном анализаторе конденсационный укрупнитель состоит из двух последовательных каскадов. В первом каскаде ядра конденсации укрупняются от минимальных размеров 1–3 нм до 10 нм, во втором происходит их рост до оптически активных размеров, когда ядра можно проанализировать лазерным счётчиком частиц.

Описанная модернизация позволила расширить динамический диапазон измерений счётной концентрации и размеров частиц.

Метод диффузионной спектрометрии [6] основан на определении коэффициента диффузии частиц по коэффициенту проскока частиц в диффузионной батарее. Измерение размеров частиц производится по формуле

$$d = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \left(1 + \sqrt{\frac{24a_1 l D}{k_B T}} \right),$$

где k_B – константа Больцмана; T – абсолютная температура; D – коэффициент диффузии; l – средняя длина свободного пробега частицы; $a_1 = 1,25$ – полуэмпирическая константа.

Этот метод, применяемый ранее в аппаратуре, входящей в состав ГЭТ 163–2010, усовершенствован введением в состав диффузионного аэрозольного спектрометра оптического счётчика субмикронных частиц, системы измерения массовой концентрации аэрозолей и дополнительного блока укрупнения.

Для передачи и воспроизведения единиц дисперсных параметров взвешенных в жидкости частиц используется метод динамического рассеяния света (или метод фотонно-корреляционной спектроскопии) (ДРС) [7]. Согласно методу ДРС размер частиц определяется как

$$d = k_B T / (3\pi\eta D).$$

Метод ДРС основан на анализе автокорреляционной функции излучения, рассеянного коллоидными частицами. Такой метод применяется для измерения параметров частиц в диапазоне от одного нанометра до нескольких микрометров. Исследуемая суспензия освещается узким лучом лазера. Свет, рассеянный диспергированными частицами, детектируется под определённым углом по отношению к направлению начального распространения. Частицы в растворе не изменяют свой размер за счёт процессов агломерации, коагуляции и агрегации. В процессе измерений концентрации частицы в среде флуктуируют во времени из-за броуновского движения под действием молекул растворителя. В результате возникают флуктуации рассеянного на частицах излучения лазера. Метод ДРС лежит в основе методов электрофоретического рассеяния света и фазового анализа рассеянного излучения, применяемых при измерении дзета-потенциала частиц.

Воспроизведение и передача единицы дзета-потенциала частиц в суспензиях и эмульсиях. Поверхностный заряд на частице вызывает разность электрических потенциалов между поверхностью дисперсной фазы и дисперсионной среды. Эта разность называется электрокинетическим потенциалом (дзета-потенциалом). Его можно измерить, так как при приложении электрического поля заряженная частица начинает двигаться к электроду, имеющему противоположный заряд, а скорость её движения пропорциональна электрокинетическому потенциалу.

В ходе работ по совершенствованию ГЭТ 163–2010 изготовлена аппаратура для передачи и воспроизведения единицы дзета-потенциала, состоящая из двух основных систем, реализующих следующие методы: комбинацию методов фа-

зового анализа рассеянного излучения (PALS) и электрофоретического рассеяния света (ELS) [8]; метод микроэлектрофореза.

При измерениях дзета-потенциала методом микроэлектрофореза для наблюдения за коллоидными частицами внутри электрофоретической ячейки используется стереоскопический микроскоп и набор видеоптики. Внутри ячейки расположены электроды, подключённые к источнику электропитания и позволяющие создать электрическое поле заданной напряжённости.

Для уменьшения влияния неравномерности скоростей фронта движущихся частиц на результаты измерений была применена ячейка с конфигурацией, позволяющей регулировать отклик исследуемой области. Такая конфигурация электрофоретической ячейки позволяет прикладывать напряжение на электроды в широком диапазоне (10–300 В) и измерять дзета-потенциал частиц различной природы и различного поверхностного заряда. Дзета-потенциал частиц можно определить по формуле

$$\zeta = \mu\eta / (\varepsilon_c \varepsilon_0),$$

где ε_c – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – диэлектрическая постоянная; μ – электрофоретическая подвижность частиц.

Метод ELS [8] является косвенным методом измерения электрофоретической подвижности, основанным на доплеровском смещении частоты в рассеянном свете. Когерентный падающий свет освещает частицы в жидкости, которые находятся под действием электрического поля. Заряженные частицы двигаются к аноду или катоду в зависимости от знака заряда. Из-за движения частота рассеянного частицами света смещена в соответствии с эффектом Доплера. Изменение частоты рассеянного света (распределение сдвига частоты) определяет функцию распределения электрофоретической подвижности, из которой рассчитывается дзета-потенциал частиц.

Метод PALS [8] применяется при малом сдвиге частоты, когда невозможно использовать метод ELS. Методом PALS можно обнаружить изменения в частоте 0,001 Гц. Однако на практике из-за шума и других ограничений задача становится труднорешаемой. Экспериментально наблюдались сдвиги частоты не менее 0,002 Гц.

В методах PALS и ELS для определения дзета-потенциала применяется формула

$$\zeta = 3\mu\eta / [2\varepsilon f(ka)],$$

где a – радиус частицы; $f(ka)$ – монотонная функция, изменяющаяся от $f(ka)_{ka \rightarrow 0} = 1$ до $f(ka)_{ka \rightarrow \infty} = 3/2$; k – обратная длина Дебая; ε – диэлектрическая проницаемость среды.

Воспроизведение и передача единицы массовой концентрации аэрозольных частиц. Для воспроизведения и передачи единицы массовой концентрации аэрозольных частиц разработаны и используются комплексы аппаратуры, основанные на прямых и косвенных (эквивалентных) методах.

Т а б л и ц а 1
Сравнение метрологических характеристик эталона
в части воспроизведения единицы размера частиц

Государственный эталон	Диапазон воспроизведения, мкм	НСП, %	СКО, %
ГЭТ 163–2003	0,5–1000	1	0,1–1,0
ГЭТ 163–2010	0,03–0,50	4,0	2,0
	0,5–1000	2,0	1,0
Усовершенствованный ГЭТ 163–2010	0,001–0,030	1,5–1,6	1,2–1,8
	0,03–1000	1,3–1,6	1,0–1,1

Т а б л и ц а 2
Сравнение метрологических характеристик эталона
в части воспроизведения единицы массовой концентрации
аэрозольных частиц в диапазоне 0,001–10000 мг/м³

Государственный эталон	Диапазон воспроизведения, мг/м ³	НСП, %	СКО, %
ГЭТ 163–2003	0,5–10000	2	1,3
ГЭТ 163–2010	0,5–10000	2	1,3
Усовершенствованный ГЭТ 163–2010	0,001–10	1,4–1,6	0,9–1,7
	1–2000	1,3	0,4
	1–10000	1,3–1,9	0,4–1,2

Т а б л и ц а 3
Сравнение метрологических характеристик эталона в части
воспроизведения единицы счётной концентрации частиц в диа-
пазоне 10³–10¹² м^{–3}

Государственный эталон	НСП, %	СКО, %
ГЭТ 163–2003	2,1	0,5
ГЭТ 163–2010	2,0–4,0	1,0–2,0
Усовершенствованный ГЭТ 163–2010	1,6	1,5–1,7

К аппаратуре, реализующей прямые методы, относится эталонный комплекс, основанный на совместной работе пьезобалансного метода и метода осциллирующих микровесов. Приращение массы измеряется по формуле

$$\Delta m = 2m_0(\Delta f/f).$$

Аппаратура, реализующая эквивалентные методы: эталонный комплекс аппаратуры, позволяющий реализовать сочетание нескольких оптических методов, применяемых для аэрозоля с известными характеристиками и позволяющих измерять функцию распределения частиц по размерам, массовую и счётную концентрации (в том числе функцию распределения частиц по массовым концентрациям); усовершенствованный диффузионный аэрозольный спектрометр, позволяющий измерять массовую концентрацию

нанодисперсных и субмикрометровых аэрозолей, в том числе сильнозаряженных;

усовершенствованная эталонная аппаратура, реализующая метод дифференциальной электрической подвижности и позволяющая измерять массовую концентрацию нанодисперсных аэрозолей (РМ 1).

В эталонной аппаратуре, реализующей эквивалентные методы измерения массовой концентрации для аэрозоля с известными характеристиками, применяется формула

$$m = \rho N \bar{d}^3 / 6,$$

где ρ – плотность частиц; N – счётная концентрация аэрозольных частиц; $\bar{d}$ – средний диаметр частиц.

Для передачи и воспроизведения единицы массовой концентрации (TSP, РМ-10, РМ-2,5, РМ-1) [9] разработана аэрозольная камера, в которой применяются пневматические, ультразвуковые и пневмомеханические генераторы частиц различных физико-химических свойств.

Сходимость результатов измерений дисперсных параметров, получаемых разными методами. До настоящей разработки важной проблемой метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов являлось расхождение результатов измерений, полученных методами, реализованными в рабочих средствах измерений с результатами методов, реализованных в эталонной аппаратуре. При измерении массовой концентрации частиц показания прибора, работа которого основана на косвенных методах (оптическом, трибоэлектрическом, депремометрическом и т.д.) будут отличаться от показаний прибора, работающего на прямом методе в силу большего количества влияющих факторов.

Разработан проект поверочной схемы взамен существующей по ГОСТ 8.606–2012 [4], который предусматривает передачу единицы от эталонного средства рабочему в рамках одного метода или разных методов с введением поправочных коэффициентов на влияющие факторы.

В табл. 1–3 представлены метрологические характеристики ГЭТ 163–2003 и ГЭТ 163–2010 до и после совершенствования. Усовершенствованный ГЭТ 163–2010 воспроизводит единицу дзета-потенциала частиц, ранее метрологически не обеспеченную. Неисключённая систематическая погрешность (НСП) воспроизведения единицы дзета-потенциала частиц в диапазоне –150...150 мВ составляет 2,2–2,4 %, среднее квадратическое отклонение (СКО) 2,0–2,2 %.

Усовершенствованный ГЭТ 163–2010 имеет заданную точность и позволяет решать задачи в передовых отраслях промышленности, таких как микроэлектронная, авиационная, горнодобывающая, нефтехимическая, пищевая промышленности, а также задачи в области фармации и фармакологии, здравоохранения, контроля параметров окружающей среды и рабочих зон.

Литература

1. Лесников Е. В., Карпов О. 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.
2. Карпов О. В., Лесников Е. В., Брянский Л. Н. Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов (ГЭТ 163–2003) // Измерительная техника. 2004. № 1. С. 3–5.
3. Лесников Е. В., Карпов О. В., Балаханов М. В., Балаханов Д. М., Данькин Д. А. Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163–2010 // Измерительная техника. 2013. № 1. С. 3–6.
4. ГОСТ 8.606–2012. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений дисперсных параметров аэро-

золей, взвесей и порошкообразных материалов.

5. ГОСТ Р 8.775–2011. ГСИ. Дисперсный состав газовых сред. Определение размеров наночастиц по методу дифференциальной электрической подвижности аэрозольных частиц.
6. ГОСТ Р 8.755–2011. ГСИ. Дисперсный состав газовых сред. Определение размеров наночастиц методом диффузионной спектрометрии.
7. ГОСТ Р 8.774–2011. ГСИ. Дисперсный состав жидких сред. Определение размеров частиц по динамическому рассеянию света.
8. ГОСТ ISO 13099-2–2016. ГСИ. Методы определения дзета-потенциала. Часть 2. Оптические методы.
9. Энциклопедия «Экометрия». Контроль физических факторов производственной среды, опасных для человека. Москва: ИПК «Издательство стандартов». 2003. Глава 2. С. 26–42.

Дата принятия: 19.10.2018.

Improvement of the State primary standard for the units of disperse parameters of aerosols, suspensions and powder materials GET 163–2010

M. V. Balakhanov, V. I. Dobrovolskiy, D. M. Balakhanov, D. I. Belenkii

All-Russian Scientific Research Institute of Physical-Technical and Radiotechnical Measurements, Mendeleevo, Moscow region, Russia, e-mail: mera@vniiftri.ru

The methods and instruments for measuring the disperse parameters of aerosols, suspensions and powder materials included in the improved GET 163–2010 are described, the comparison of metrological characteristics before and after the improvement of the standard is given. The problem of measurement results' variations obtained by different methods used in the working measuring instruments with the results of the methods used in the reference equipment is solved.

Key words: State primary standard, improvement, disperse parameters, traceability, unity of measurements, particle size, aerosol, suspension, zeta potential, concentration.