

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ  
ДИСПЕРСНЫХ ПАРАМЕТРОВ АЭРОЗОЛЕЙ, ВЗВЕСЕЙ И  
ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Д.М. Балаханов**

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.

balakhanov@vniiftri.ru

*Описаны методы измерений, используемые для воспроизведения и передачи единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов в эталонной аппаратуре ФГУП «ВНИИФТРИ», описан аппаратный состав и результаты сличений.*

*Methods of measurement are describe that are used for the reproduction and transfer of the units of the disperse parameters of aerosols, suspensions, and powdered material in the standard equipment of VNIIFTRI, and the composition of the equipment and results of comparisons are described.*

*Ключевые слова: аэрозоли, взвеси, дисперсных параметров, эталонная аппаратура*

Частицы как природного, так и техногенного происхождения оказывают значительное воздействие на процессы, происходящие в воздушной и водной средах, которые, в свою очередь, влияют на климат и экологическую обстановку, поскольку значительная часть переносимых этими средами веществ находится в составе частиц дисперсной фазы. Для изучения и контроля воздействия частиц на процессы, происходящие в природных и технологических средах, чрезвычайно актуальным является обеспечение единства и достоверности измерений их параметров.

К настоящему моменту разработано несколько стандартных методов измерения размера частиц, применяемых в эталонной аппаратуре: метод, использующий особенности дифракции лазерного излучения на частицах; метод динамического рассеяния света в водных средах; метод на основе дифференциальной электрической подвижности наночастиц; метод диффузионной спектроскопии.

Средства измерений параметров аэрозолей, суспензий и порошков широко применяются в экологии и санитарии, медицине и биологии, цементной промышленности, электронике, энергетике, космической и авиационной промышленности, обороне, научных исследованиях. Важно отметить, что частицы городской пыли содержат до 80 % всех 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 измерения параметров аэрозолей и суспензий состоит более чем из двухсот типов приборов как отечественного, так и зарубежного производства и по нашим оценкам достигает полумиллиона экземпляров.

Задача обеспечения единства измерений дисперсных параметров аэрозолей и взвесей была поставлена в начале 90-х годов [1] и завершена в 1997 году разработкой в ГП «ВНИИФТРИ» комплекса средств измерения

счетной концентрации частиц в аэрозолях и суспензиях и единицы среднего размера частиц в аэрозолях, суспензиях и порошкообразных материалах, который был утвержден в качестве УВТ 91-А-97 [2]. В 2003 году на базе УВТ был создан и утвержден Государственный первичный эталон дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163–2003, который и решал вопросы метрологического обеспечения в этом виде измерений [3]. Основным недостатком эталона ГЭТ 163–2003 являлось то, что нижняя граница измерения размеров частиц ограничивалась 0,5 мкм, что не отвечало возросшим требованиям [3].

С 2007 г. в ВНИИФТРИ проводились работы по совершенствованию эталона ГЭТ 163–2003, целью которой являлось расширение нижней границы диапазона измерений размеров частиц до 30 нм. Решение этой задачи позволило проводить поверку, калибровку и испытания всего парка современных высокочувствительных приборов для измерения дисперсных параметров аэрозолей и взвесей.

Года	Эталон	Диапазон размеров частиц
1973	ГЭТ 39-73 (ГЭРА-06)	1,0 .. 20 мкм
1997	УВТ 91- А- 97	1,0..100 мкм
2003	ГЭТ 163 – 2003	0,5..1000 мкм
2010	ГЭТ 163 – 2010	0,03..1000 мкм
2014 - 2016	НИР «Дисперсия»	0,001..1000 мкм
2017 - 2018	Совершенствование ГЭТ 163 – 2010	0,001..1000 мкм
2000	РЭ 001-05-07 единицы счетной концентрации аэрозольных частиц	0,1.. 10 мкм
2006	Меры размера и счетной концентрации (МНР и ММР)	0,02 .. 100 мкм
2010	ВГЭТ 163-1-2010	0,01..6.0 мкм
2014	РЭ единицы массовой концентрации аэрозольных частиц	0,1 ... 100 мг/м <sup>3</sup>

К основным дисперсным характеристикам дисперсной среды относят размер частиц, выраженный в единицах длины, и счётная концентрация частиц, выраженная в количестве частиц в единице объёма. 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 применять некие модельные представления. Например, в современных анализаторах параметров частиц алгоритм измерения построен на предположении сферичности исследуемых частиц. Это позволяет дать однозначное определение «размера» – диаметр или радиус сферы.

Для измерения параметров частиц в субмикронном и нанометровом диапазоне размеров в аэрозолях в составе эталона используется дифференциальный анализатор подвижности TSI 3936, позволяющий определять дисперсные характеристики частиц аэрозоля в диапазоне размеров от 3 до 1000 нм. Передача размера единиц длины этому анализатору осуществлялась с помощью латексных сфер. Их генерация осуществлялась генератором HIAS Rousco Model 256 путем распыления водной взвеси латексных сфер с дальнейшим её осушением в аэродинамическом тракте прибора. Получение аэрозольных частиц таким способом является традиционным для дисперсных систем. Однако существенным ограничением применения этого метода является наличие на его выходе не только отдельных частиц, но и их конгломератов. Применение осушенного и нагретого до высокой температуры воздуха не приносит желаемых результатов, при которых на выходе генератора образуются частицы аэрозоля, размеры которых соответствуют размерам латексных сфер. К положительным результатам приводит применение электроионизационного спрэя (ESI), который широко используется в технике массовой спектроскопии. В этом устройстве дробление капель осуществляется с помощью электростатического поля, приложенного между капилляром и испарительной камерой, в которой испарение воды осуществляется с помощью азота или чистого воздуха.

Для проверки результатов передачи единицы размера в 2010 г. были проведены межлабораторные сличения, в которых приняли участие 4 лаборатории – «ВНИИФТРИ», «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (Россия) и Гриффитский Университет (Griffith University) (г.Брисбен, Австралия). Проводились сличения приборов, реализующих метод дифференциальной электрической подвижности (SMPS), – 3 прибора фирмы TSI различной модификации и фирмы GRIMM (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева). Сличения проводились с помощью электроискрового генератора [4], который в процессе сличений передавался от одного участника другому. Результаты сличений приведены на рис. 1.

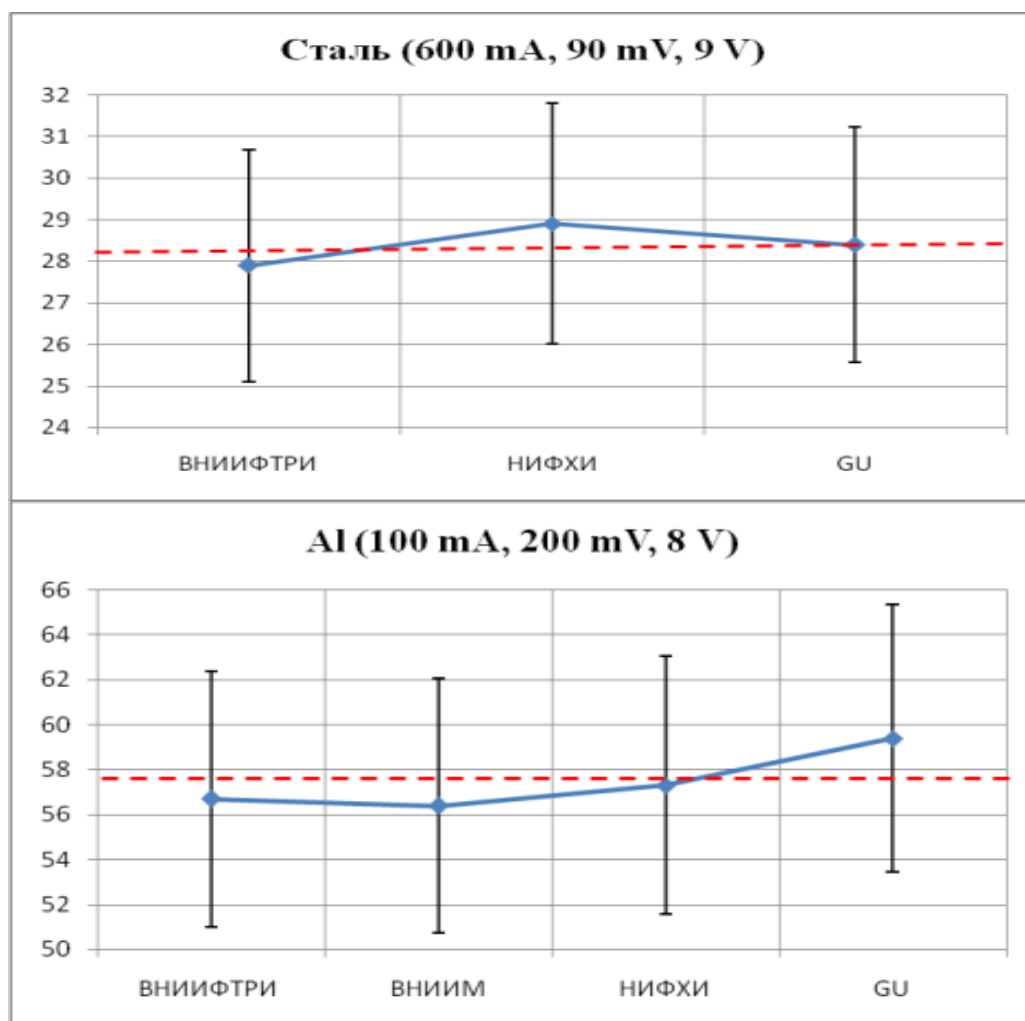


Рис. 1. Результаты межлабораторных сличений с участием лабораторий Гриффитского университета (Австралия), ФГУП «ВНИИФТРИ», НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ФГУП «ВНИИМ» им. Д.И. Менделеева (Россия)

В 2015 г. нами были проведены межлабораторные сличения, в которых приняли участие ведущие лаборатории в определении дисперсных параметров аэрозолей из Европы и Австралии: Гриффитский университет (Австралия), Universite Paris Est Creteil UPES (Франция), Fraunhofer ITEM (Германия), TSI GmbH (Германия), ФГУП «ВНИИФТРИ», НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Результаты сличений приведены на рис. 2.

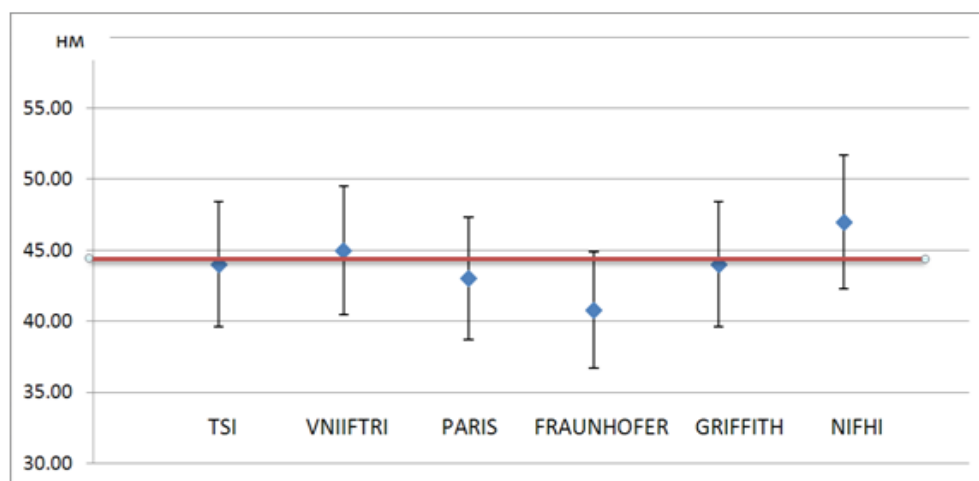
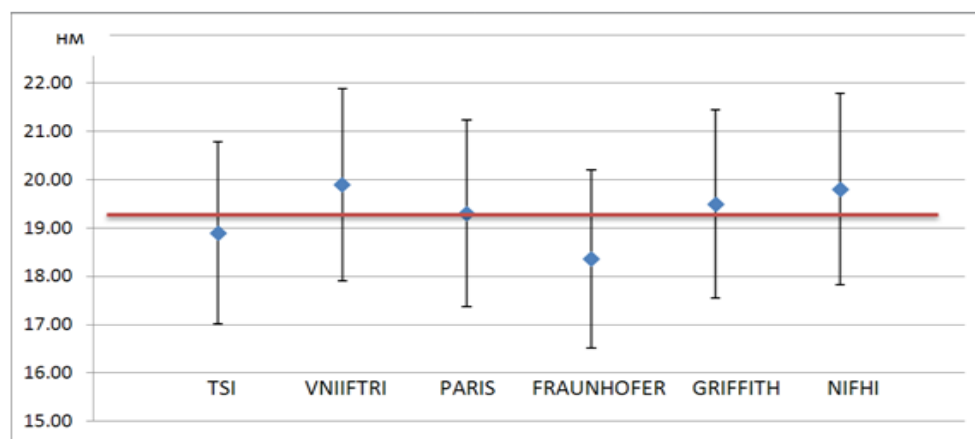


Рис. 2. Результаты межлабораторных сличений с участием лабораторий Гриффитского университета (Австралия), Universite Paris Est Creteil UPEC (Франция), Fraunhofer ITEM (Германия), TSI GmbH (Германия), ФГУП «ВНИИФТРИ», НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Россия)

В качестве дополнительного и независимого метода измерений параметров частиц в аэрозолях и взвесьях нами был разработан интерферометрический измеритель дисперсности, позволяющий измерять средний размер и концентрацию частиц. 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 часть показателя преломления частиц аэрозоля или взвеси, что достаточно важно при измерении параметров наночастиц.

Функциональная схема эталона приведена на рис. 3.

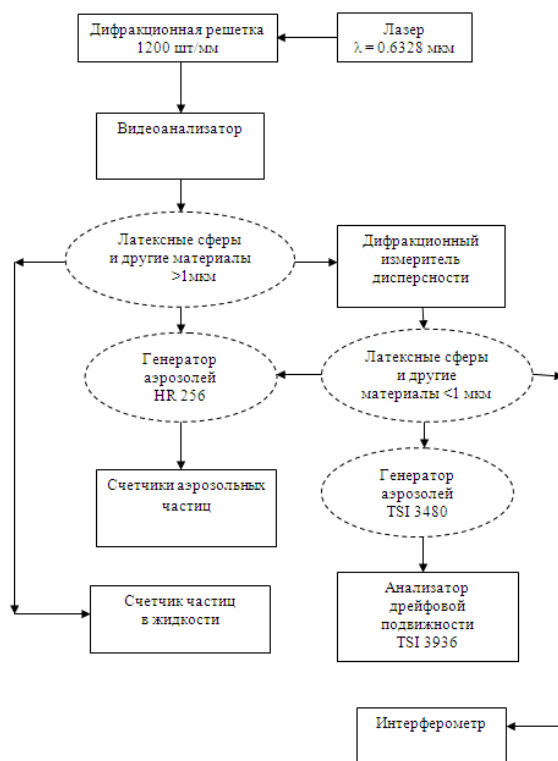


Рис. 3. Функциональная схема эталона ГЭТ 163-2010

Эксплуатация эталона осуществляется при нормальных условиях в чистом помещении типа КОЧ «Ламинар-С»-086. Внешний вид эталона показан на рис. 4.



Рис. 4. Внешний вид эталона ГЭТ 163-2010

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.

Созданный во ВНИИФТРИ Государственный вторичный эталон единиц дисперсных параметров взвесей ВЭТ 163 - 1 - 2010 предназначен для воспроизведения размера частиц взвесей в диапазоне 0,01 – 5 мкм и счётной концентрации частиц в диапазоне  $10^8 - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

В основу метода измерения размера наночастиц был положен метод динамического рассеяния света (ДРС), являющийся первичным методом анализа параметров наночастиц в жидких средах. Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии  $D$  дисперсных частиц в жидкости путём анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света, вызванного броуновским движением частиц. По коэффициенту диффузии рассчитывается радиус наночастиц.

В силу зависимости измеряемого размера частиц как от характера взаимодействия частицы с другими частицами в жидкости, так и от параметров самой жидкости, таких как рН, удельная электрическая проводимость (концентрация солей), концентрация поверхностно-активных веществ или полимеров и т. д., в состав эталона включён автотитратор МРТ-2 (рис. 5). Автотитратор позволяет одновременно измерять рН среды при измерении размеров частиц анализатором Zetasizer Nano ZS.



Рис. 5. Внешний вид аппаратуры в составе вторичного эталона:  
а) анализатор размеров частиц типа Malvern Zetasizer Nano ZS,  
б) автотитратор типа МРТ-2

Государственный вторичный эталон ВЭТ 163-1-2010 по своим техническим и метрологическим характеристикам находится на

современном уровне и соответствует Государственной поверочной схеме. Эталон позволил расширить нижнюю границу измерения размеров частиц в жидкой среде до 10 нм и обеспечил возможность проведения поверки и калибровки СИ дисперсных параметров частиц в нанометровом диапазоне.

Для измерения малых концентраций пыли в атмосферном воздухе, воздухе помещений высокой чистоты, а также для проверки эффективности работы фильтрующих устройств широко используются счетчики частиц, основанные на измерении интенсивности рассеянного частицей света.

В отличие от лазерных анализаторов размеров частиц, использующих для анализа ансамбль частиц, счетчик частиц фиксирует единичное событие, связанное с процессом взаимодействия зондирующего излучения с частицей в некотором рабочем объеме. При этом интенсивность рассеянного излучения пропорциональна размеру частиц, а количество взаимодействий – их концентрации.

Этот метод используется для воспроизведения и передачи единицы размера частиц на Государственном рабочем эталоне счетной концентрации аэрозольных частиц РЭ 001-05-07.

Для измерений используются групповая мера фотоэлектрических счетчиков аэрозольных частиц, принцип действия которых заключается в регистрации излучения, рассеянного отдельно от частицы, пролетающей через измерительный тракт.

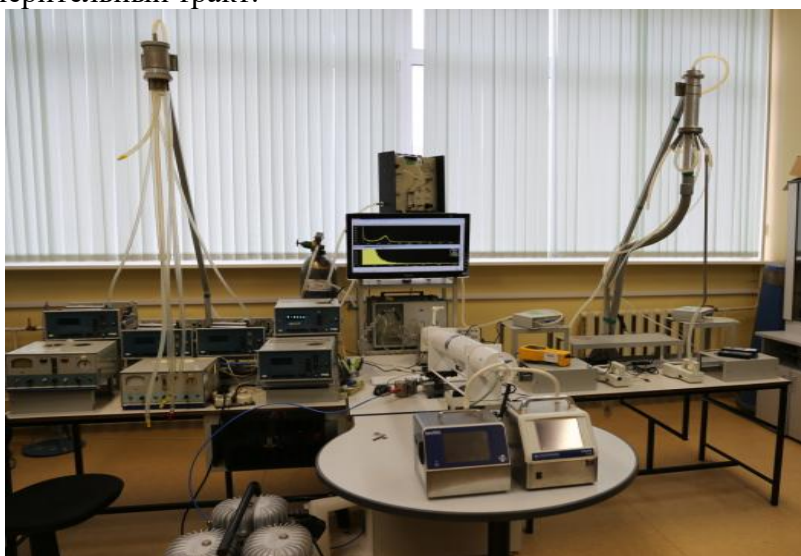


Рис. 6. Государственный рабочий эталон единицы счетной концентрации аэрозольных частиц размером от 0,1 до 10,0 мкм в диапазоне от 100 до 10<sup>7</sup> дм<sup>-3</sup>

Для передачи единиц размера и счетной концентрации на рабочие средства измерений были разработаны и изготовлены меры линейного размера частиц. Меры представляют собой взвеси монодисперсных частиц



латекса в водной среде. Меры размера и счетной концентрации монодисперсных частиц зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений.

№ Госреестра	Наименование и тип СИ	Модификация	Номинальный размер частиц	Пределы допускаемой погрешности воспроизведения размера	Пределы допускаемой погрешности воспроизведения счетной концентрации
51911–12	Меры размера и счетной концентрации монодисперсных частиц ММР мод.	ММР-002	0,2 мкм	± 15 %	± 15 %
		ММР-003	0,3 мкм		
		ММР-004	0,4 мкм		
		ММР-005	0,5 мкм		
		ММР-007	0,7 мкм		
		ММР-01	1,0 мкм		
		ММР-02	2,0 мкм		
		ММР-04	4,0 мкм		
		ММР-05	5,0 мкм		
		ММР-09	9,0 мкм		
		ММР-10	10,0 мкм		
		ММР-20	20,0 мкм		
		ММР-50	50,0 мкм		
ММР-100	100,0 мкм				
45062–10	Меры размера и счетной концентрации монодисперсных частиц МНР мод.	МНР–20	20 нм	± 10 %	± 15 %
		МНР–40	40 нм		
		МНР–60	60 нм		
		МНР–80	80 нм		
		МНР–100	100 нм		

Основные факторы, приводящие к образованию аэрозольных частиц, которые загрязняют атмосферу, – это процессы горения, осуществляемые на ТЭЦ, на мусоросжигательных заводах, в бытовых печах, печах обжига цемента, а также при производстве черных и цветных металлов из природных руд. Частицы, образующиеся в результате сгорания, могут содержать опасные вещества, например асбест, тяжелые металлы, мышьяк. Оксиды металлов являются основной составляющей неорганических частиц в атмосфере. Также в различных отраслях промышленности, например, при производстве фарфора, керамических изделий, цемента, химикатов, медикаментов, пищевых продуктов как сырье и полуфабрикаты

используются пудра, гранулированные и сыпучие материалы, которые также вносят свой вклад в загрязнение окружающей среды в случае нарушений технологических процессов очистки выбрасываемых газов.

Основной параметр, характеризующий состояние аэродисперсных систем в различных отраслях промышленности – концентрация частиц в технологических газах аспирации и фильтрации, а также в выбросных газах, загрязняющих атмосферу. Эти системы неустойчивы во времени и пространстве. Электризация частиц, их седиментация, изменение дисперсного состава, адгезия и другие явления вносят в процесс измерения массовой концентрации приборами непрерывного контроля дополнительные погрешности. Размеры частиц в источниках выбросов различных производств могут составлять 0,1...120 мкм в диаметре при их концентрации 0,3 мг/м<sup>3</sup> ...150 г/м<sup>3</sup> [5].

В России для контроля концентрации аэрозолей в промышленных условиях применяются средства измерения, работа которых основана на различных методах, таких как гравиметрический, фотометрический, нефелометрический, радиоизотопный.

Гравиметрический метод является прямым методом измерения массовой концентрации. Он заключается в выделении частиц из пылегазового потока с последующим осаждением их на аналитическом фильтре и осушением. По величине привеса на фильтре с учетом объема пробы определяется массовая концентрация аэрозоля. Существенным преимуществом гравиметрического метода является возможность прямого определения массовой концентрации пыли и отсутствие влияния ее физико-химических свойств на результат измерения. К недостаткам следует отнести трудоемкость метода и длительность анализа.

Вследствие этого в Государственном рабочем эталоне единицы массовой концентрации аэрозольных частиц был применен революционно новый гравиметрический метод пьезо-балансового взвешивания осажденной пробы пыли. Принцип работы прибора заключается в периодическом отборе пробы аэрозольных частиц через импактор, который из общей массы частиц отделяет респираторные (до 10 мкм) фракции, в последующем их заряде на коронирующем электроде и затем осаждении на поверхности осадительного электрода. В качестве такого электрода используется пьезоэлемент (кварц). Кварцевый пьезоэлемент включен в цепь генератора электрических колебаний. При осаждении пыли на его поверхности изменяется вес пьезоэлемента и как следствие – частота его колебаний. Изменение частоты линейно зависит от массы осажденной на элемент пыли и является величиной измеряемой весовой концентрации аэрозоля.

В настоящее время ВНИИФТРИ продолжает разработку методов и средств воспроизведения и передачи единиц дисперсных параметров аэрозолей и взвесей в нанометровом диапазоне размеров частиц.

*Альманах современной метрологии, 2016, №6*

---

С 2015 года в рамках ВЦП «Проведение фундаментальных исследований в области метрологии, разработки государственных (в том числе первичных) эталонов единиц величин» проводятся исследования в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке аппаратуры воспроизведения единицы дзета-потенциала.

### 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, № 9, 1997, с. 68-70.
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, №1, 2004, с. 3-5.
4. Zagaunov V., Biryukov Y., Agranovski I., Karpov O., Lesnikov E., Balakhanov D., Lushnikov A. Low voltage aerosol spark generator// IAC 2010, Finland.
5. Дудкин Н.И., Адаев И.С. Измерение массовой концентрации аэрозолей// Мир измерений, № 11, 2007.