

## О СОЗДАНИИ СИСТЕМЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ДИСПЕРСНЫХ ПАРАМЕТРОВ АЭРОЗОЛЕЙ И ВЗВЕСЕЙ (II)\*

М.В. Балаханов

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл., e-mail: balah@vniiftri.ru

Ниже описаны этапы создания, структура и состав Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов (ГЭТ 163 - 2010) [1] и Государственного вторичного эталона единиц дисперсных параметров взвесей (ВГЭТ 163-1-2010) [2], приведены результаты проведенных метрологических исследований верхних звеньев созданной эталонной базы, её метрологические характеристики.

*Ключевые слова:* измерение дисперсных параметров аэрозолей и взвесей, государственный эталон, единство измерений.

### 1. Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов (ГЭТ 163 – 2003) и задачи по его совершенствованию

Аэрозоли широко используются в агропромышленном комплексе (защита растений, дефолиация, подкормка, дезинфекция, вакцинация животных и т.п.), химической промышленности, металлургии, медицинской промышленности, промышленности стройматериалов и т.д. Известно, что частицы городской пыли содержат до 80 % всех тяжелых металлов и органических соединений, отрицательно влияющих на здоровье человека, что нашло отражение в требованиях, регламентирующих биологически опасные уровни содержания частиц в воздухе. Минимизация и жесткий контроль количества частиц необходимы в чистых помещениях и технологических средах, используемых при производстве фармпрепаратов и элементов современной микро- и наноэлектроники.

Измерения параметров аэрозолей важны для физических исследований атмосферы (естественные облака, туманы, трансконтинентальные переносы пыли), в экологических исследованиях, для охраны окружающей среды. Средства измерений параметров аэрозолей, суспензий и порошков широко применяются в экологии и санитарии, медицине и биологии, цементной промышленности, энергетике, космической и авиационной промышленности, научных исследованиях. Парк аппаратуры для измерения параметров аэрозолей и суспензий состоит более чем из ста типов приборов как отечественного, так и зарубежного производства и по нашим оценкам достигает полумиллиона экземпляров.

\*Первая часть статьи опубликована в «Альманахе современной метрологии», 2014, №1

В предыдущей статье [3] описаны методы и средства измерения дисперсности и концентрации аэрозолей, приведены данные о развитии парка средств измерений и средств метрологического обеспечения, дана информация о постановке задачи и об этапах создания в России эталонной базы в этой области измерений.

Как уже было сказано, задача обеспечения единства измерений дисперсных параметров аэрозолей и взвесей была поставлена в начале 90-х годов [4] 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 [5].

В основу работы УВТ был положен метод малоуглового рассеяния [6], использующий явление дифракции Фраунгофера на сферах.

При этом измерялась индикатриса рассеяния оптического излучения  $I(\beta)$  на ансамбле частиц, которая в приближении дифракции Фраунгофера при однократном рассеянии может быть записана в виде интегрального уравнения:

$$I(\beta) = \frac{cI_0}{\beta^2} \int_0^\infty f(\rho) \rho^2 J_1^2(\rho\beta) d\rho. \quad (1)$$

Здесь:

$c$  – нормирующий множитель,

$I_0$  – интенсивность зондирующего излучения,

$\beta$  – угол рассеяния,

$f(\rho)$  – функция распределения частиц по  $\rho$ ,

$\rho = \pi d/\lambda$ , ( $d$  – диаметр частицы,  $\lambda$  – длина волны зондирующего излучения),

$J_1(\rho\beta)$  – функция Бесселя 1-го рода первого порядка.

Данный метод применим для значений параметра  $\rho \geq 5 - 10$  (здесь  $\rho = \pi d/\lambda$ ,  $d$  – диаметр частицы,  $\lambda$  – длина волны зондирующего излучения).

При определении  $f(\rho)$  по текущим значениям индикатрисы рассеяния решение уравнения (1) будет иметь следующий вид:

$$f(\rho) = -\frac{c}{\rho} \int_0^\infty h_T(\rho\beta) T(\beta) d\beta, \quad (2)$$

где  $T(\beta) = \Theta(\beta) - \Theta(\infty)$ ;  $\Theta(\beta) = \beta^3 \frac{I(\beta)}{I_0}$ ;

$$h_T(x) = -2\pi Y_1(x) [2xJ_0(x) - J_1(x)] - 4,$$

где  $Y_1(x)$  – функция Неймана, а  $J_0(x)$  – функция Бесселя 1-го рода нулевого порядка.

При справедливости допущения о кусочно-постоянном характере функции распределения  $f(\rho)$  уравнение (2) может быть преобразовано в систему линейных уравнений, которая решается численными методами [7]. Значение нормирующего множителя  $s$  и счетная концентрация частиц  $N$  определяется по закону Буге–Бэра (в предположении однократности рассеяния и при условии, что  $\pi d/\lambda \geq 5$ ,  $f(d) \cong \pi d^2/2$ , где  $d$  - диаметр частиц аэрозоля,  $\lambda$  - длина волны зондирующего излучения):

$$\frac{I(0)}{I_0} = \exp(-\bar{S} N L), \quad (3)$$

где:  $I_0$ ,  $I(0)$  – интенсивность зондирующего и регистрируемого под нулевым углом оптического излучения, соответственно,

$\bar{S}$  - среднее значение сечения экстинкции частиц,

$L$  – длина рассеивающего промежутка.

Для значений  $\rho \leq 5$  обычно используют теорию Ми [8], где требуется априорная информация о комплексных показателях преломления частиц и среды, в которой они находятся. Это приводит к решению уравнения для сферических и изотропных частиц [9]:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{i(kr-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_1 & 0 \\ 0 & S_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Здесь:  $E_{\parallel s}$ ,  $E_{\perp s}$  - составляющие напряженности электрического поля рассеянного излучения,

$k$  – волновое число,

$r$  – длина радиус-вектора до точки регистрации составляющих рассеянного излучения,

$z$  – длина проекции  $r$  на направление зондирующего излучения,

$E_{\parallel i}$ ,  $E_{\perp i}$ ,  $S_1$ ,  $S_4$  – элементы матрицы рассеяния.

Решения уравнений (4) также относятся к классу некорректных задач, которые разрешаются различными численными методами. Естественно, что при вычисленной функции распределения частиц могут быть вычислены и моментные функции различного порядка, такие как среднее значение, дисперсия и т.д., а также объемная функция распределения, функция распределения частиц по поверхности.

Метод, реализованный в УВТ 91-А-97, позволял определять функцию распределения частиц по размерам  $f(d)$ , счетную концентрацию частиц  $N$  в диапазоне от  $4 \cdot 10^4$  – до  $4 \cdot 10^{13}$  м<sup>-3</sup>, вычислить объёмную и массовые (при известной плотности вещества частиц) концентрации, моментные функции распределения, в частности средний размер частиц в диапазоне 1-100 мкм. Суммарная неисключенная систематическая погрешность воспроизведения единицы счетной концентрации не превышала 12%, а единицы среднего

размера - 6%.

Поверка счетчиков аэрозольных частиц осуществлялась в соответствии с Рекомендациями Р 50.2.047 – 2005 [10] на рабочем эталоне дисперсного состава и счетной концентрации аэрозолей, который воспроизводит единицу счетной концентрации в диапазоне от  $10^3$  до  $5 \cdot 10^8$  м<sup>-3</sup> для частиц размером 0,1-15 мкм. Суммарная неисключенная систематическая погрешность воспроизведения единицы счетной концентрации составляла 20 - 30 %, а погрешность воспроизведения размера частиц определялась погрешностью размеров стандартных образцов частиц и не превышала 2%. Погрешность поверки счетчиков аэрозольных частиц в диапазоне счетной концентрации от  $10^3$  до  $5 \cdot 10^8$  м<sup>-3</sup> составляла 30-60 %. Поверка счетчиков проводилась по методикам, гармонизированным с рекомендациями ASTM F 328-80 [11] и F 649-80 [12].

Дальнейшее развитие работ в период с 1998 по 2002 гг. по метрологическому обеспечению средств измерений параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов привело к созданию и исследованию Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов. Эталон был утвержден Постановлением Госстандарта России от 26 июня 2003 г. за № 62, как ГЭТ 163-2003. Эталон предназначался для воспроизведения, хранения и передачи единиц размера частиц, счетной и объемной (массовой) концентраций, значений функции распределения частиц по размерам в аэрозолях, взвесах и порошкообразных материалах.

Характеристики эталона определены для наиболее употребительной сферической модели частиц аэрозоля, взвеси или порошкообразного материала, при этом под размером частицы понимается её проекционный диаметр

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}, \text{ где } S \text{ — площадь частицы.}$$

В состав эталонного комплекса (рис. 1) входили:

эталонный видеоизмеритель дисперсных параметров порошков и суспензий;

эталонный универсальный измеритель дисперсных параметров аэрозолей, суспензий и порошкообразных материалов;

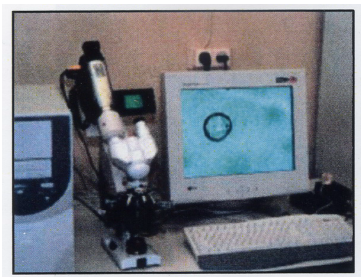
эталонный счетчик частиц аэрозолей;

набор порошкообразных материалов с известной плотностью.

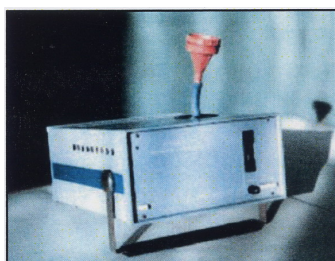
В основу метода передачи единицы размера частиц положен метод эталонного измерителя.

При этом на эталонном видеоизмерителе дисперсных параметров порошков и суспензий, состоящем из микроскопа, сочлененного с видеокамерой и ПЭВМ, производится измерение проекционного диаметра частиц  $d$  и значений функции распределения по размерам  $f(d)$ . В аэрозолях и суспензиях из-

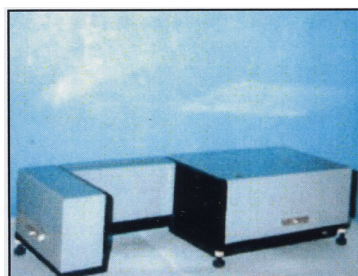
мерение размера частиц и значений функции распределения по размерам производится на эталонном универсальном измерителе дисперсных параметров аэрозолей, суспензий и порошкообразных материалов. При измерении счетной, объемной и массовой концентрации частиц аэрозоля в диапазоне малых счетных концентраций  $10^5 \dots 10^7 \text{ м}^{-3}$  применяется эталонный счетчик частиц аэрозолей, при этом счетная концентрация измерялась путем подсчета количества частиц, проходящего через счетчик за фиксированный интервал времени при известном расходе аэрозоля.



Эталонный видеоизмеритель



Эталонный счетчик частиц аэрозолей



Эталонный универсальный измеритель дисперсности

Рис. 1. Состав Государственного первичного эталона

Объемная и массовая концентрации определялись по формулам:

$$V = \frac{\pi}{6} N \bar{d}^3 \quad (5)$$

и

$$m = \rho V, \quad (6)$$

где  $\rho$  - плотность вещества частиц.

В качестве частиц аэрозоля или взвеси использовался набор порошкообразных материалов с известной плотностью, состоящий из порошков растительного [споры гриба-дождевика (*Lycoperdon perlatum*) - диапазон размеров частиц - 2... 5 мкм, ликоподия (*Licopodium*)] - диапазон размеров частиц - 29...32 мкм, природного (каолин, трепел, кальцит) - диапазон размеров частиц - 0,5... 100 мкм и искусственного (латексы различных размеров) происхождения, которые служат для передачи размера единицы проекционного диаметра рабочим эталонам и позволяют непосредственно измерять массовую концентрацию частиц.

Комплекс аппаратуры ГЭТ 163-2003 позволял определять значения размера частиц, счетной и объемной (массовой) концентраций, значений функции распределения частиц по размерам в аэрозолях, взвесах и порошкообразных материалах в диапазонах:

- а) измеряемых размеров частиц - 0,5... 1000 мкм;
- б) счетной концентрации - 105 1012 м<sup>-3</sup>;
- в) объемной концентрации - 0,5...5000 мм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;
- г) измерения значений функции распределения частиц по размерам - 0,5... 1000 мкм.

Эталон обеспечивал определение единиц измерения параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов со средним относительным квадратическим отклонением результата измерения ( $S$ ), не превышающим

для размера частиц - 1,0 - 0,1 %,

счетной концентрации - 0,5 %,

объемной концентрации - 0,5 %,

массовой концентрации - 1,3 %,

значений функции распределения частиц по размерам - 1,2 - 0,5 % (при измерении не менее 400 частиц) и неисключенной относительной систематической погрешностью измерения единиц ( $\Theta$ ) при доверительной вероятности 0,99 не более:

для размера частиц - 1 %,

счетной концентрации - 2,1 %,

объемной концентрации - 1,2 %,

массовой концентрации - 2,0 %,

значений функции распределения частиц по размерам - 1,0 %.

Расширенная неопределенность калибровки средств измерений на эталоне (при уровне доверия 0,99) составляла:

для размера частиц - 3,3 %,

---

счетной концентрации-6,0 %,  
объемной концентрации - 3,0 %,  
массовой концентрации - 3,5 %,   
значений функции распределения частиц по размерам - 3,3 %.

Государственный первичный эталон дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163–2003 осуществлял воспроизведение и передачу единиц размера частиц, счетной, объемной и массовой концентрации и значений функции распределения частиц по размерам. Он возглавил Государственную поверочную схему по ГОСТ Р 8.606-2004 [13] и решал основные вопросы метрологического обеспечения в этом виде измерений [14]. Эталон, в основном, обеспечивал потребности промышленности, производства, экологии и других сфер деятельности, однако в связи с дальнейшим развитием науки и производства появились новые задачи, требующие своего решения. Основным недостатком эталона ГЭТ 163–2003 являлось то, что нижняя граница измерения размеров частиц, воспроизводимых эталоном, ограничивалась 0,5 мкм, что не отвечало требованиям новейших технологий - отсутствие метрологического обеспечения СИ дисперсных параметров частиц субмикронного и нанометрового диапазонов размеров стало сдерживающим фактором развития ряда современных отраслей промышленности. Прогноз развития мирового рынка нанопродукции на период до 2015 года показал, что основной рост продукции будет происходить за счет развития нанотехнологий и приходиться на производство наноматериалов, электронную и фармацевтическую продукцию, где требуется использование технологических сред с контролируемыми параметрами загрязнений, включая контроль дисперсных параметров наночастиц. Кроме того, значительную долю требований к метрологическому обеспечению измерений будут занимать требования биологов и экологов, в силу неоднозначного воздействия наночастиц на биологические объекты и окружающую среду [15]. Предварительные исследования [16] показывали, что это расширение нижней границы диапазона может быть достигнуто путем применения современных методов диффузионной и фотонной корреляционной спектроскопии.

Цель расширения нижней границы диапазона размеров частиц, воспроизводимых эталоном ГЭТ 163–2003 в субмикронную и нанометровую области была поставлена автором в 2007 г. и по его предложению в Ведомственную целевую программу Росстандарта «Эталон России 2007-2009 гг.» (п.3, раздел 2 «Физико-химические измерения») было внесено мероприятие «Разработка эталонного комплекса аппаратуры для определения дисперсного состава и счетной концентрации аэрозолей и взвесей в субмикронном и нанометровом диапазонах на базе ГЭТ 163–2003». В результате выполнения работы был проведен анализ современных методов измерения дисперсных параметров частиц в субмикронном и нанометровом диапазоне размеров,

проведены исследования метрологических характеристик соответствующей аппаратуры с целью введения её в состав эталона, выработана концепция построения эталонного комплекса аппаратуры для получения и измерения дисперсных параметров аэрозолей и взвесей в субмикронном и нанометровом диапазонах размеров, проведены теоретические и экспериментальные исследования применения интерферометра Фабри - Перо для измерения дисперсных характеристик аэрозолей и взвесей и разработан технический проект размещения эталонного комплекса аппаратуры в помещении одного из корпусов ФГУП «ВНИИФТРИ», с обеспечением класса чистоты ИСО 5 по стандарту ГОСТ ИСО 14644-1-2002.

Выполненная работа была первым шагом по совершенствованию эталона. Включенная далее по предложению автора в ведомственную программу "Эталоны России" на 2009 - 2011 гг. в рамках Стратегии обеспечения единства измерений в России до 2015 года работа «Совершенствование Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163 – 2003» стала следующим шагом по совершенствованию эталона. Она была начата в 2009 и успешно завершена в 2010 году. Главной целью работы являлось расширение до 30 нм нижней границы диапазона размеров воспроизводимых эталонном ГЭТ 163–2003 частиц и улучшение метрологических характеристик эталона.

Расширение диапазона измерений размера частиц ГЭТ 163-2003 в область субмикронных и нанометровых размеров частиц вплоть до 30 нм соответствовало современным требованиям и мировому уровню развития этого вида измерений. Решение этой задачи позволяло проводить поверку, калибровку и испытания всего парка современных высокочувствительных приборов для измерения дисперсных параметров аэрозолей и взвесей, включая частицы нанометрового диапазона размеров.

## **2. Усовершенствование Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов и аттестация его как ГЭТ 163 – 2010**

К основным дисперсным характеристикам дисперсной среды относят размер частиц, выраженный в единицах длины, и счётную концентрацию частиц, выраженную в количестве частиц в единице объёма. Сложность измерения этих параметров для частиц нанодиапазона размеров связана с зависимостью ряда физических свойств этих 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 дает возможность дать однозначное определение «размера» – диаметр или радиус сферы.

В промышленно развитых странах метрологическое обеспечение (калибровка, верификация) осуществляется с помощью стандартов размера частиц (Particle Size Standards), выпускаемых, например, фирмами Thermo Scientific (США) [17] или BS-Partikel (Германия) [18]. Причем, они выпускаются из различных материалов в широком диапазоне размеров - от 20 нм до 3 мм. Наибольшее распространение получили латексные сферы фирмы Thermo Scientific, сертифицированные NISTом. Калибровка этих сфер осуществляется методами оптической микроскопии (для  $\geq 1$  мкм), динамического рассеяния света или «лазерной дифракции» ( $\leq 1$  мкм).

Для измерения параметров частиц в субмикронном и нанометровом диапазонах размеров в аэрозолях в состав эталона введен дифференциальный анализатор подвижности TSI 3936, позволяющий определять дисперсные характеристики частиц аэрозоля в диапазоне размеров от 6 до 1000 нм. Передача размера единиц длины этому анализатору осуществляется с помощью латексных сфер. Их генерация осуществлялась генератором HIAC 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 спрея (ESI), который широко используется в технике массовой спектроскопии. В этом устройстве дробление капель осуществляется с помощью электростатического поля между капилляром и испарительной камерой, в которой испарение воды осуществляется с помощью азота или чистого воздуха. Поэтому передача единицы размера с использованием генератора HI-AC Rousco Model 256 осуществляется в диапазоне 498...1028 нм с помощью взвесей латексных сфер [17-19], измеряемых на дифракционном измерителе дисперсности, входившего в состав ГЭТ 163-2003.

Функциональная схема ГЭТ 163–2010 изображена на рис. 2, его внешний вид на рис. 3 и рис. 4.

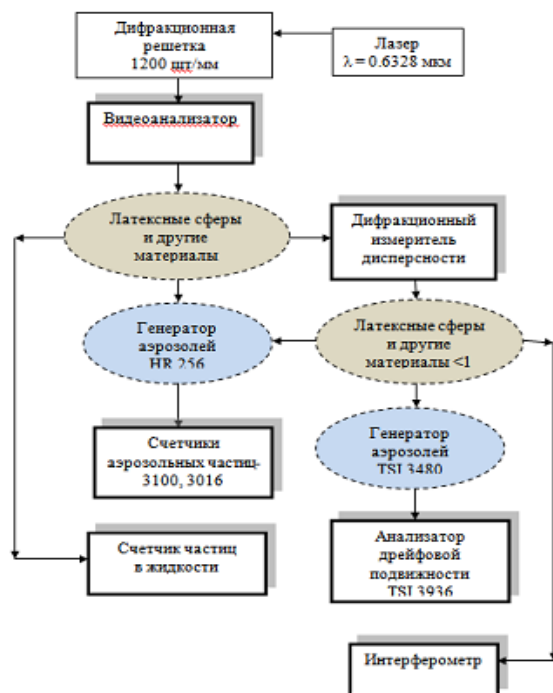


Рис. 2



Рис. 3



Рис. 4

Бюджеты составляющих неисключённой части систематической погрешности при воспроизведении размера и счётной концентрации частиц приведены в табл. 1 и 2, соответственно.

Таблица 1

Бюджет составляющих неисключённой части систематической погрешности измерения размера частиц

№ п/п	Неисключённая часть систематической погрешности	$\Theta_i, \%$
1	Погрешность измерения амплитуды $A$	2.2
2	Погрешность определения коэффициента, связывающего пространственные координаты с длиной волны зондирующего излучения	1.0
3	Погрешность измерения периода	1.0
4	Погрешность определения $R$	0.5
5	Вариация коэффициента преломления $m_0$	0.05
6	Корректирующий множитель Каннигема $C(P,T)$	0.05
7	Вариация количества элементарных зарядов $n$	3.0
8	Вариация высокого напряжения $U$	0.2
9	Погрешность определения длины электростатического классификатора $L$	0.22
10	Изменение динамической вязкости $\mu(T,P)$	0,13
11	Изменение расхода аэрозоля $q$	1.0
12	Погрешность определения внешнего диаметра электростатического классификатора $r_2$	0.13
13	Погрешность определения внутреннего диаметра электростатического классификатора $r_1$	0.07

Таблица 2

Бюджет составляющих неисключённой части систематической погрешности измерения счётной концентрации частиц

№ п/п	Неисключённая часть систематической погрешности	$\Theta_i, \%$
1	Погрешность определения коэффициента пропускания $K$	0.5
2	Погрешность измерения длины рассеивающего объема $L$	0.02
3	Погрешность измерения сечения экстинкции $ReS(0)$	4.0
4	Погрешность дискретности отсчета $C$	0.01
5	Погрешность измерения расхода $Q$	1.0
6	Погрешность «мертвого» времени $t_s$	1.0
7	Погрешность дискретности отсчета $C_d$	0.01
8	Погрешность измерения расхода $Q$	1.0
9	Погрешность «мертвого» времени $t_s$	1.0
10	Погрешность измерения амплитуды $A$	1.2

Метрологические характеристики эталона рассчитывались в соответствии с ГОСТ 8.207-76 и РМГ – 43 -2001.

Диапазоны значений размера частиц и счетной концентрации, которые воспроизводит эталон, составляют:

для размера частиц от 0,03 до 1000 мкм;  
счётной концентрации от  $10^5$  до  $10^{12}$  1/м<sup>3</sup>.

Эталон обеспечивает воспроизведение единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов со средним квадратическим отклонением результатов измерений при 10 независимых измерениях, не более:

в диапазоне от 0,03 до 0,5 мкм 2 %;  
в диапазоне от 0,5 до 1000 мкм 1 %.

Неисключенная часть систематической погрешности измерения (при доверительной вероятности 0,95) не превышает:

в диапазоне от 0,03 до 0,5 мкм 4 %;  
в диапазоне от 0,5 до 1000 мкм 2 %.

Стандартная неопределенность измерений эталоном, оцененная по типу А:

в диапазоне от 0,03 до 0,5 мкм 2 %;  
в диапазоне от 0,5 до 1000 мкм 1%.

Стандартная неопределенность измерений эталоном, оцененная по типу В:

в диапазоне от 0,03 до 0,5 мкм 4 %;  
в диапазоне от 0,5 до 1000 мкм 2 %.

Суммарная стандартная неопределенность:

в диапазоне от 0,03 до 0,5 мкм	5 %;
в диапазоне от 0,5 до 1000 мкм	3 %.

Расширенная неопределенность измерений эталоном при коэффициенте охвата  $k = 2$ :

в диапазоне от 0,03 до 0,5 мкм	10 %;
в диапазоне от 0,5 до 1000 мкм	6 %.

Эталон утвержден приказом Росстандарта № 1016 от 11.03.2011 г.

В связи с введением в эксплуатации данного эталона разработана новая Межгосударственная поверочная схема [21].

### 3. Исследования метрологических характеристик эталона

#### 3.1. Передача единицы размера частиц

Как уже указывалось выше, передача единицы размера частиц осуществляется с помощью, так называемых «стандартов размера частиц» - сферических латексных сфер или сфер из какого-то иного материала (стекло, металл и т.д.). Это дает возможность дать однозначное определение «размера» – диаметр или радиус сферы.

При диаметре сфер  $\geq 1.0$  мкм обычно пользуются методами оптической микроскопии (NIST, PTB, PNL, NMI). Передача размера единицы длины на оптический микроскоп осуществлялась двумя способами:

- с помощью штриховой меры (миры),
- с помощью дифракционной решетки,

но в том и другом случае это сравнение объекта измерения с длиной волны электромагнитного излучения. Правомерность такого метода показали и проведенные в 2007 г. пилотные сличения (КОOMET, «Пилотные сличения в области измерения размеров частиц, 378/RU/06»). Результаты сличений приведены на рис. 5 и рис. 6.

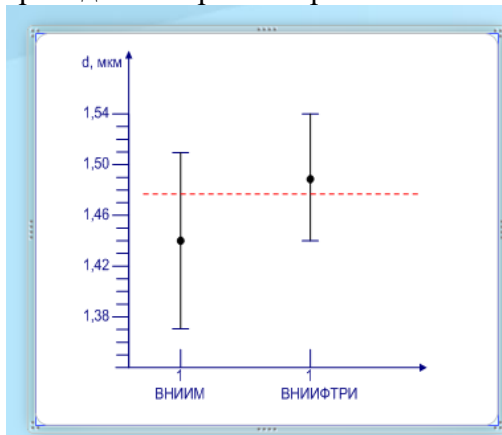


Рис.5. Результаты измерения образца № 1

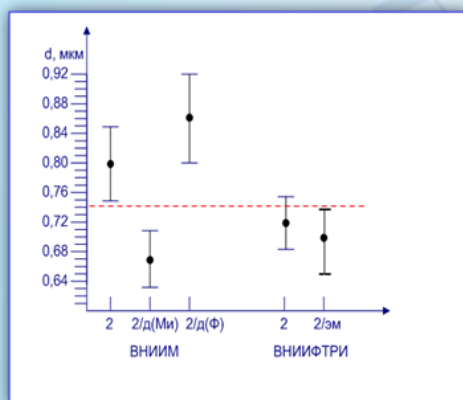


Рис.6. Результаты измерения образца № 2

Полученные расхождения результатов измерений для образца № 1 (со средним диаметром частиц более 1 мкм) составили 0,05 мкм, что находится в пределах расширенной неопределенности эталонов и является хорошим результатом. Полученные расхождения результатов измерений методом оптической микроскопии для образца № 2 (со средним диаметром частиц менее 1 мкм) составили 0,08 мкм, что не превышает суммы расширенных неопределенностей эталонов. Данный результат является удовлетворительным, так как диапазон измерений размеров частиц со средними диаметрами менее 1 мкм находится на границе разрешающей способности оптических микроскопов. Разброс результатов измерений для образца № 2 (со средним диаметром частиц менее 1 мкм) обусловлен выбором различных методов и средств измерений и способами обработки полученных результатов.

В результате проведенных сличений была показана высокая достоверность результатов измерений на эталоне и проведенные оценки погрешностей и неопределенностей. Однако методы оптической микроскопии применимы лишь для объектов, находящихся на оптической столике микроскопа, поэтому они неприменимы для взвесей, а тем более для аэрозолей. Поэтому размер единицы от эталонного видеоанализатора передавался лазерному дифракционному анализатору, позволяющему измерять дисперсионные параметры частиц порошкообразных материалов, взвесей и аэрозолей. Результаты измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3

№	Эталонный видеоанализатор-диаметр частиц латекса или номинальный, нм	Лазерный дифракционный анализатор		Примечание (фирма-изготовитель)
		$d^{st}$ , нм	$\sigma^{st}$ , %	
1	701	701	0	Duke Scientific
2	1028	1028	0	BS-Partikel
3	1300	1308	0,61	Invitrogen
4	2900	2980	2,7	ВНИИСК
5	3500	3550	1,4	ВНИИСК
6	5080	5070	0,2	BS-Partikel

Счетная концентрация частиц  $N$  в лазерном дифракционном анализаторе определяется из закона Буге – Бэра:

$$N = \frac{\ln \left( \frac{I_0}{I} \right)}{S_{(0)}L}, \quad (7)$$

где  $I_0$  – интенсивность зондирующего излучения,  $I$  – интенсивность излучения, прошедшего рассеивающую среду,  $S_{(0)}$  – сечение экстинкции частицы,  $L$  – длина рассеивающего объема.

С помощью этого выражения может быть вычислена и объемная концентрация частиц  $V$

$$V = \sum_{i=1}^{\infty} N_i d_i^3. \quad (8)$$

Для измерения параметров частиц в субмикронном и нанометровом диапазонах размеров в аэрозолях в состав эталона введен дифференциальный анализатор подвижности TSI 3936, позволяющий определять дисперсные характеристики частиц аэрозоля в диапазоне размеров 6 ..1000 нм. Передача размера единиц на этот анализатор осуществлялась также с помощью латексных сфер. Их генерация осуществлялась с помощью генератора HIAS Rousco Model 256 путем распыления водной взвеси латексных сфер с дальнейшим их осушением в тракте прибора. Получение 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 так называемого электроионизационного спрея (ESI), который широко используется в технике массовой спектроскопии. В этом устройстве дробление капель осуществляется с помощью постоянного электрического поля между капилляром и испарительной камерой, в которой испарение воды осуществляется в атмосфере азота или чистого воздуха. Поэтому передача единицы размера с использованием генератора HIAS Rousco Model 256 осуществлялась в диапазоне 498..1028 нм с помощью взвесей латексных сфер, измеренных на дифракционном измерителе. Затем по результатам измерений дифракционного измерителя и прибора TSI 3936 (табл. 4) строилось уравнение линейной регрессии

$$Y = ad + b,$$

которое имеет вид

$$Y = 0.99d + 4.92. \quad (9)$$

Коэффициент корреляции при этом составил  $-R = 0.9999$ .

Таблица 4

№	Номинальный диаметр частицы латекса, нм	Дифракционный измеритель	TSI 3936	Примечание (фирма изготовитель)
		$d^{st}$ , нм	$\bar{Y}$ , нм	
1	21,4		22,2	Duke Scientific
2	41,4		42	Duke Scientific
3	60,6		61	Duke Scientific
4	82,7		82	Duke Scientific

Продолжение таблицы 4

5	100,2		101	Duke Scientific
6	498	500	501	Duke Scientific
7	522	522	527	BS-Partikel
8	596	600	600	Duke Scientific
9	701	701	703	Duke Scientific
10	1028	1028	1016	BS-Partikel
11	1300	1308		Invitrogen
12	2900	2980		ВНИИСК
13	3500	3550		ВНИИСК
14	5080	5070		BS-Partikel

При пренебрежении аддитивной составляющей в уравнении линейной регрессии

$$Y = 0.99d \quad (10)$$

вычислялась погрешность между измеренным значением и вычисленным по уравнению (13). Результаты измерений приведены на рис. 7.

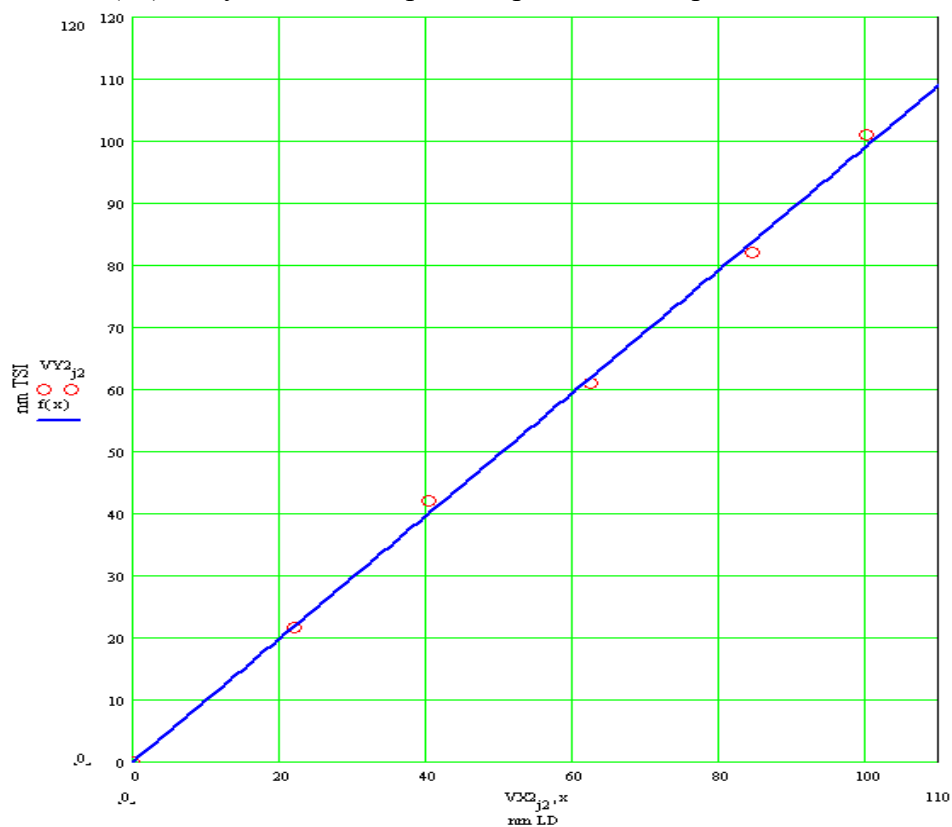


Рис. 7



Погрешность измерений составила  $\sigma = 0.74 \%$ .

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 [20], который в процессе сличений передавался от одного участника другому. Результаты сличений приведены в табл. 5.

Таблица. 5

Результаты межлабораторных сличений с участием лабораторий из «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 $\sigma$ , %
Серебро	14,2	2,1
Сталь	28,2	2,0
Алюминий	57,5	2,3
Латекс	74,2	2,4

В 2011 г. 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 UPEC (Франция), Fraunhofer ITEM (Германия), TSI GmbH (Германия), ФГУП «ВНИИФТРИ», НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Результаты сличений приведены на рис. 8.

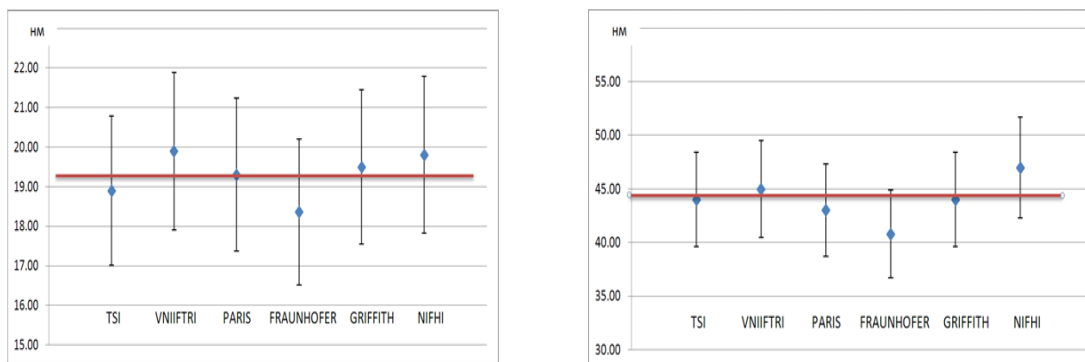


Рис. 8. Результаты межлабораторных сличений с участием лабораторий Гриффитского университета (Австралия), Universite Paris Est Creteil UPEC (Франция), Fraunhofer ITEM (Германия), TSI GmbH (Германия), ФГУП «ВНИИФТРИ», НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Россия)

В качестве дополнительного и независимого метода измерений параметров частиц в аэрозолях и взвешях был разработан и введен в состав эталона интерферометрический измеритель дисперсности, позволяющий измерять средний размер и концентрацию частиц. Метод основан на анализе изменений амплитудных и фазовых соотношений интерферограмм до и после введения в рабочий объем интерферометра частиц.

Этот метод также позволяет уточнять действительную и мнимую части показателя преломления частиц аэрозоля или взвеси, что достаточно важно при измерении наночастиц. Метрологические исследования интерферометрического измерителя дисперсности проводились путем измерения взвешенных в воде частиц латексов в диапазоне 30 ..100 нм. При этом частицы латекса помещались в кварцевую кювету, которая в свою очередь помещалась в интерферометр. Номинальный размер частиц указан в сертификате NISTa. Результаты измерений приведены в табл. 6.

Таблица 6

Измеренный размер частиц латекса интерферометрическим измерителем дисперсности, нм	Номинальный размер частиц латекса, нм (NIST)	$\delta$ , нм	$\sigma$ , %
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

В состав эталона включён разработанный счетчик субмикронных частиц [20]. В нем излучение гелий-неонового лазера фокусируется в луч сечением  $15 \cdot 100 \text{ мкм}^2$ . Рабочий объем счетчика равен  $2 \cdot 10^5 \text{ мм}^3$ , это позволяет измерять частицы размерами от 0,14 до 1 мкм при концентрациях до  $5 \cdot 10^6$  частиц/см<sup>3</sup>.

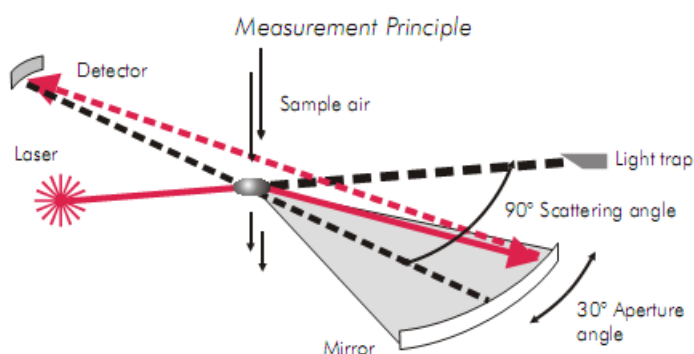


Рис. 9. Оптическая схема современного счетчика частиц

Счетчик имеет малый рабочий объем, что позволяет регистрировать частицы пыли субмикронных размеров. Малый рабочий объем создается путем фокусировки луча лазера в пучок диаметром 100 мкм и использования капилляра диаметром 20 мкм.

Сейчас на российском рынке счетчики частиц представляют такие фирмы как: TSI, Royston, HSLIS, Lighthouse. Наиболее чувствительными из них является счетчик «Solair 1001+» фирмы Lighthouse, предназначенный для измерения частиц аэрозоля, и счетчик HSLIS M50e фирмы HSLIS, предназначенный для измерения частиц, взвешенных в воде.

Для поверки и калибровки наиболее распространенных в данном виде измерений счетчиков аэрозольных частиц в состав эталона включены счетчики аэрозольных частиц типа SOLAIR - 1001+, Handheld 3016, Fluke 983 взамен морально и физически устаревшего измерителя ИЗ-2. Передача единицы размера частиц этим счетчиком осуществляется с помощью латексных сфер, которые, в свою очередь, калибруются на эталонном видеоанализаторе или лазерном дифракционном анализаторе. В отличие от лазерных анализаторов размеров частиц, использующих для анализа ансамбль частиц, счетчик частиц анализирует единичное событие, связанное с процессом взаимодействия зондирующего излучения с частицей в некотором рабочем объеме. При этом интенсивность рассеянного или ослабленного излучения пропорциональна размеру частиц, а количество актов взаимодействия пропорционально их концентрации. При использовании оптического излучения его регистрация производится фотоприемником, в качестве которого применяется фотодиод или ФЭУ. При измерении частиц нанометрового диапазона размеров возникают две основные проблемы:

1. «Энергетическая», связанная с малым сечением взаимодействия частицы и зондирующего излучения.

2. Существенная зависимость сечения взаимодействия от комплексного показателя преломления частицы  $m = m + iy$ .

При регистрации рассеянного излучения сечение рассеяния может быть рассчитано с помощью теории Ми (сферические частицы) при априорно заданном  $m$ . При  $\rho = \pi d/\lambda \ll 1$  это отношение имеет порядок  $10^{-6} \dots 10^{-7}$ , поэтому единственным решением «энергетической» проблемы является применение высокоинтенсивных источников излучения (лазеров большой мощности) и высокочувствительных приемников излучения. Существенную роль играет и выбор геометрии рассеяния. Это вытекает из рассмотрения индикатрис рассеянного излучения.

Энергетически выгодным является регистрация излучения в достаточно большом угле, близком к  $0^\circ$ . В этом случае возникает множество технических проблем, связанных с паразитными засветками фотоприемника зондирующим излучением. Поэтому наиболее распространенные счетчики вы-

полнены по  $90^\circ$  геометрии. В этом случае регистрация рассеянного излучения производится при углах, близких к  $90^\circ$ , но в этом случае в силу угловой зависимости рассеянного излучения регистрируемое излучение вообще равно 0. Причем, индикатриса рассеяния будет меняться и от  $m$ , т.ч. в зависимости от материалов частиц; даже при одном и том же диаметре показания будут разными, поэтому для приведения результатов измерения к одному показателю введено понятие «латексного» диаметра. Показания счетчиков при этом сравниваются с показаниями счетчика, откалиброванного по частицам латекса  $m = 1,59 + i 0,00$ .

### 3.2. Исследование погрешности воспроизведения размеров единиц

Определяемое значение размера частиц связано с измеренными величинами соотношением

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot n \cdot d_0^2}{\pi}}, \quad (11)$$

где  $S = n \cdot d_0^2$  – площадь частицы,  $n$  – количество пикселей в изображении частицы,  $d_0$  – линейный размер пикселя.

Поэтому к основным составляющим неисключенной систематической погрешности относятся:

- погрешность измерения синуса угла дифракции решетки, которая, в свою очередь, определяется погрешностями измерения двух расстояний и непараллельностью дифракционной решетки и экрана ( $\theta_1$ ) 0,7 %;
- погрешность длины волны излучения лазера ( $\theta_2$ ) 0,001 %;
- погрешность измерения размера пикселя при 900 повороте дифракционной решетки ( $\theta_3$ ) 0,02 %.

Таким образом, неисключенная систематическая погрешность измерения проекционного диаметра при доверительной вероятности 0,99 не превышает

$$S_d \approx 1,4 \cdot \theta_1 = \pm 1 \text{ \%}.$$

Определяемое значение счетной концентрации связано с измеренными величинами соотношением (10). Поэтому к основным составляющим неисключенной систематической погрешности относятся:

- погрешность измерения коэффициента ослабления зондирующего излучения ( $\theta_{21}$ ). В случае малых ослаблений, максимизирующих  $\theta_{21}$ , эта составляющая равна 0,5 %;
- погрешность измерения длины рассеивающего объема ( $\theta_{22}$ ) 0,02 %;
- погрешность измерения диаметра частиц ( $\theta_{23} = S_d/1,4$ ), определенная выше и равная ( $\theta_{23}$ ) 0,7 %.

Для доверительной вероятности 0,99 неисключенная систематическая погрешность измерения счетной концентрации  $S_N$  равна

$$S_N = 1,4 \cdot [\theta_{21}^2 + \theta_{22}^2 + 4 \cdot \theta_{23}^2] 0,5 = 2,1 \text{ \%}.$$

От дифракционного измерителя дисперсности единицы размера передавались на дифференциальный анализатор дрейфовой подвижности TSI 3936.

Измеряемый размер частиц на этом анализаторе производится по формуле:

$$D = \frac{2CneUL}{3\mu q \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}, \quad (12)$$

где:  $C$  – поправочный коэффициент Каннигема,  $n$  – количество элементарных зарядов,  $e$  – элементарный заряд,  $U$  – приложенное напряжение,  $L$  – длина конденсатора,  $\mu$  – вязкость воздуха,  $q$  – объемный расход аэрозоля,  $r_2$  – внешний диаметр обкладки конденсатора,  $r_1$  – внутренний диаметр обкладки конденсатора.

Составляющие неисключенной систематической погрешности измерения по формуле (15) –  $\theta_i$  определялись путем дифференцирования этого выражения по всем входящим в него переменным. Границы неисключенной систематической погрешности измерения размера частиц при доверительной вероятности  $P = 0,95$   $\theta_p$  в % определяют по формуле:

$$\theta_p = \pm 1,13 \cdot \sqrt{\theta_v^2 + \theta_p^2 + \sum_{i=1}^9 \theta_i^2}. \quad (13)$$

Здесь  $\theta_v$  – составляющая погрешности, обусловленная погрешностью измерения размера на видеоанализаторе, а  $\theta_p$  – составляющая, обусловленная передачей размера от дифракционного анализатора на дифференциальный анализатор подвижности.

Подстановка численных значений дает –  $\theta_p = 4,0$  %.

Суммарное среднее квадратическое отклонение результатов измерений:

$$S_\Sigma = \sqrt{\sum S_0^2 + \sum_{i=1}^9 \theta_i^2 / 3}. \quad (14)$$

Здесь  $S_0$  – составляющие случайной погрешности воспроизведения размера частиц видеоанализатором, дифракционным измерителем и анализатором дрейфовой подвижности.

$$S_\Sigma = 2,0 \text{ \%}.$$

Оценка неопределенностей проводилась согласно РМГ 43 – 2001.

Для анализатора дрейфовой подвижности оценки неопределенностей дают

по типу А – 2 %,

по типу В – 4 %,

суммарная расширенная неопределенность – 5 %,

расширенная неопределенность ( при коэффициенте охвата 2,  $P = 0,95$ ) – 10 %.

Однако анализатор дрейфовой подвижности может применяться только для газообразных сред, поэтому при измерении дисперсных характеристик

наночастиц в жидких средах нами используется интерферометрический измеритель дисперсности.

При этом процесс измерения сводится к определению по интерферограмме мнимой и действительной части сечения экстинкции частиц. По изменению фазовых соотношений до и после помещения в интерферометр частиц определяется мнимая часть, а по изменению амплитудных соотношений действительная.

Произведение мнимой части сечения экстинкции  $U$  на счетную концентрацию  $N$  определяется по формуле:

$$NU = \left( \frac{\lambda}{2(x_2^0 - x_2)k} - m_0 \right) \frac{2\pi^2}{\lambda^3}. \quad (15)$$

Здесь  $\lambda$  – длина волны излучения,  $x_2$  – координата, соответствующая максимуму или минимуму интерферограммы при наличии в рабочем промежутке кюветы с наночастицами,  $m_0$  – диэлектрическая проницаемость жидкости, в которой находятся частицы (обычно – вода),  $k$  – коэффициент, связывающий пространственные координаты с длиной волны зондирующего излучения. Коэффициент  $k$  определяется из уравнения

$$4\pi m_0 (x_1^0 - x_1) = 2\pi\lambda \quad (16)$$

для «чистой» воды. Здесь  $x$  – координата, соответствующая максимуму или минимуму интерферограммы при наличии в рабочем промежутке кюветы с «чистой» водой.

Составляющие неисключенной систематической погрешности измерения, вычисленные по формулам (15, 16), определяются, в основном, погрешностями определения координат и составляют  $\Theta_{NU} = 2\%$ .

Произведение действительной части сечения экстинкции  $S$  на счетную концентрацию  $N$  определяется по формуле:

$$NS = \frac{1}{b} \left( \ln \left( \frac{a-1}{a+1} \right) - \ln R \right), \quad (17)$$

где:  $b = \pi\lambda^2$ ,  $a = \sqrt{\frac{A_{\max}}{A_{\min}}}$ ,  $R$  – коэффициент отражения зеркал.

Из уравнений (15, 17) определяются составляющие неисключенной систематической погрешности. Границы неисключенной систематической погрешности измерения размера частиц при доверительной вероятности  $P=0,95$   $\theta_p$  в % вычисляются по формуле (13). Подстановка численных значений дает –  $\theta_p = 4,0\%$ .

Суммарное среднее квадратическое отклонение результатов измерений

$$S_{\Sigma} = 2,5\%.$$

Для интерферометрического измерителя оценки неопределенностей дают

по типу А – 2,5 %,

по типу В – 4 %,

суммарная расширенная неопределенность – 5 %,

расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата 2,  $P = 0,95$ ) –

---

10 %.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что аппаратура усовершенствованного эталона позволяет измерять дисперсные характеристики аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов в диапазоне размеров 0,03...1000 мкм с метрологическими характеристиками, удовлетворяющими современным потребности промышленности, обороны и научных исследований.

В связи с проведенной работой по усовершенствованию эталона была изменена ранее существовавшая поверочная схема для ГЭТ 163 – 2003 [13] на поверочную схему по ГОСТ Р 8.606 – 2012 [21].

В отличие от предшествующей в поверочную схему введено звено вторичных эталонов, включающее в себя вторичные эталоны для измерения дисперсных параметров аэрозолей и взвесей в субмикронном и нанометровом диапазонах размеров, расширена и номенклатура рабочих эталонов. В них входят эксплуатируемые в настоящее время рабочие эталоны в Новосибирском ЦСМ, ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», ФГУП «ГосНИИГА», Нижегородском ЦСМ, ФГУП «ПО «Старт». Расширение нижней границы диапазона измерений размеров до 0,03 мкм позволило проводить поверку, калибровку и испытания с целью утверждения типа всего парка современных высокочувствительных приборов для измерения дисперсных параметров аэрозолей и взвесей.

Передача размера единиц от эталона вторичным и рабочим эталонам, также рабочим СИ осуществляется методами непосредственного сличения, прямых измерений и сличением с помощью компаратора.

По своим техническим и метрологическим характеристикам эталон соответствует уровню ведущих метрологических центров, таких как NIST, PTB, NPL, NMI [22].

#### **4. Создание Государственного вторичного эталона единиц дисперсных параметров взвесей (ВГЭТ 163-1-2010)**

В настоящее время основными областями применения изделий нанотехнологий являются биология и медицина, энергетика, электроника, оптика и фотоника. Производство таких изделий, их качество, воздействие на биологические объекты, в частности человека, невозможно без контроля среды, в которой они производятся и применяются. Отсюда возникает задача измерения дисперсных параметров аэрозолей и взвесей в нанометровом диапазоне размеров.

К основным дисперсным характеристикам среды относят размер частиц, выраженный в единицах длины, и счётная концентрация частиц, выраженная в количестве частиц в единице объёма. Сложность измерения этих пара-

метров связана с зависимостью механических, электрических, магнитных, оптических свойств наночастиц от их размера и формы. Поэтому при разработке эталонной аппаратуры необходимо применять некие модельные представления. Например, в современных анализаторах параметров наночастиц алгоритм измерения построен на предположении сферичности исследуемых частиц.

Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163-2010, возглавляющий Государственную поверочную схему, воспроизводит размеры частиц в диапазоне от 0,03 – 1000 мкм. Созданный во ВНИИФТРИ Государственный вторичный эталон единиц дисперсных параметров взвесей ВГЭТ 163-1-2010 позволяет расширить нижнюю границу измерения размеров частиц в жидкой среде вплоть до 10 нм.

#### **4.1 Состав и структура государственного вторичного эталона.**

##### **Методика сличения с государственным первичным эталоном**

Вторичный эталон единиц дисперсных параметров ВГЭТ 163-1-2010 предназначен для воспроизведения размера частиц взвесей в диапазоне 0,01..5 мкм и счетной концентрации частиц в диапазоне  $10^8$  .. $10^{14}$  см<sup>-3</sup>. 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 путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света, вызванного броуновским движением частиц. Размер (радиус)  $R$  частиц рассчитывается по формуле Стокса-Эйнштейна

$$D = k_B T / 6_{\pi\eta} R, \quad (18)$$

где  $k_B$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура и  $\eta$  - сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса  $R$ . Метод реализован с помощью анализатора размеров частиц Malvern ZetasizerNano ZS (рис. 10).





Рис. 10. Анализатор размеров частиц

В силу зависимости измеряемого размера частиц как от характера взаимодействия частицы с другими частицами в жидкости, так и от параметров самой жидкости: pH, удельной электрической проводимости (концентрации солей), концентраций поверхностно-активных веществ или полимеров и т.д., в состав эталона включен автотитратор МРТ-2 производства той же фирмы, позволяющий изменять pH среды и одновременно измерять размеры частиц анализатором ZetasizerNano ZS.

Счётная концентрация частиц измеряется с помощью интерферометрического измерителя дисперсности путём измерения коэффициента ослабления оптического излучения.

Действительная часть сечения экстинкции  $\text{Re}(S(0))$  вычисляется по теории Ми при известном значении размера частиц и априорно заданных действительной и мнимой части коэффициента преломления частиц.

Таким образом, в состав эталонного комплекса входят:

- анализатор размеров частиц Zetasizer Nano ZS,
- автотитратор МРТ-2,
- набор моодисперсных латексных сфер фирмы Thermo Scientific (Duke Scientific Corporation),
- интерферометрический измеритель дисперсности.

Измерения линейного размера латексных сфер в чистой воде [24], а также аналогичные измерения, выполненные в других лабораториях, показали хорошую корреляцию результатов различными методами. Однако для кислотных или щелочных сред такой корреляции результатов измерений в ряде случаев не наблюдалось [3].

Для обеспечения надежности и достоверности измерений необходимо применение мер линейного размера наночастиц. Для этих целей используют суспензии сферического латекса, коммерческий выпуск которого налажен рядом отечественных и зарубежных фирм [16-18].

Для обеспечения единства измерений вторичный эталон должен сличаться с Государственным первичным эталоном ГЭТ 163–2010 в соответствии с действующей поверочной схемой по ГОСТ 8.606-2012. Для обеспечения сличений была разработана методика, основанная на линейности анализатора типа Malvern Zetasizer Nano ZS и алгоритме многоточечной калибровки анализатора на основе линейной регрессии [32]. Данная методика предполагает использование суспензий сферического латекса с номинальными размерами частиц в диапазоне 0,5.. 5,0 мкм,

Измерения диаметра  $d_i^{st}$  латексных сфер проводились на ГЭТ 163 – 2010, где индекс  $i = 1..n$  соответствует выбранным частицам латекса с номинальными диаметрами из выше приведённого диапазона. На основе измеренных значений  $d_i^{st}$  формировался массив

$$[d_i^{st}] = \begin{pmatrix} d_1^{st} \\ \vdots \\ d_n^{st} \end{pmatrix} \quad (19)$$

и рассчитывалась относительная погрешность измерения  $\sigma^{st}$  по формуле

$$\sigma^{st} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_1^n (\delta_i^{st} / d_i^{st})^2}, \quad (20)$$

где  $\delta_i^{st}$  - среднее квадратическое отклонение (СКО) результата измерения  $d_i^{st}$ .

Далее, используя те же самые суспензии латекса, анализатором ZetasizerNano ZS производили 10 измерений  $Y_{i,j}$  ( $j=1..10$ ) размера частиц латекса с номинальным значением диаметра, соответствующего индексу  $i$  и по ГОСТ 8.207 вычисляли средние значения  $\bar{Y}_i$  и СКО  $\delta_i^Y$  по формулам:

$$\bar{Y}_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Y_{i,j}, \quad \delta_i^Y = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (Y_{i,j} - \bar{Y}_i)^2}{N-1}}. \quad (21)$$

Из полученных значений (5) формировали массив  $[\bar{Y}_i]$  и рассчитывали относительную погрешность измерения  $\sigma^Y$  в соответствии с выражениями:

$$[\bar{Y}_i] = \begin{pmatrix} \bar{Y}_1 \\ \dots \\ \bar{Y}_n \end{pmatrix}, \quad \sigma^Y = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\delta_i^Y / \bar{Y}_i)^2}. \quad (22)$$

Затем по данным (20) и (22) строили уравнение линейной регрессии

$$\tilde{Y}(d^{st}) = \alpha d^{st} + \beta, \quad (23)$$

где коэффициенты

$$\alpha = \frac{BE - 2A}{B^2 - 2C}, \quad \beta = \frac{BA - CE}{B^2 - 2C} \quad (24)$$

находили методом наименьших квадратов [27], а значения  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $E$  рассчитывали по формулам:

$$A = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n \bar{Y}_i d_i^{st}, \quad B = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n d_i^{st}, \quad C = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n (d_i^{st})^2, \quad E = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n \bar{Y}_i. \quad (25)$$

Заметим, что коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  являются случайными величинами и их значения зависят от результатов измерений (19–21). Качество «аппроксимации» зависимости  $\bar{Y}(d^{st})$  линейным уравнением (23) оценивали по значению коэффициента корреляции

$$\rho = \alpha \left( \frac{\sigma^Y}{\sigma^{st}} \right). \quad (26)$$

Среднее значение  $\bar{\alpha}$  должно быть порядка единицы, среднее значение  $\bar{\beta}$  должно быть около нуля. Поэтому в дальнейшем членом  $\beta$  в выражении (23) пренебрегали. Погрешность, связанная с пренебрежением членом  $\beta$  в (23) оценивалась как  $\beta/B$ .

В качестве измерительного уравнения использовалось выражение:

$$d^{mes} = \alpha^{-1} \bar{X}, \quad (27)$$

где  $d^{mes}$  - измеряемый диаметр латексных сфер,  $\bar{X}$  - среднее значение показаний анализатора при измерении диаметра латексной сферы.

Аналогично производились измерения счетной концентрации: используя те же самые суспензии латекса, интерферометрическим измерителем дисперсности производили по 10 измерений счётной концентрации частиц латекса с номинальным значением диаметра, соответствующего индексу  $i$  и по ГОСТ 8.207 вычисляли средние значения  $\bar{N}_i$  и СКО.

#### 4.2. Исследование линейности характеристики передачи единицы длины государственным вторичным эталоном

Поскольку основным условием применимости описанной выше методики сличений вторичного эталона с ГЭТ 163–2010 является линейность харак-

теристики ВГЭТ, вначале были проведены исследования линейности анализатора Zetasizer Nano ZS, входящего в состав вторичного эталона. Для исследований были использованы моодисперсные суспензии латексных частиц фирмы Duke Scientific Corporation (США), аттестованных по методике NIST. Номинальные размеры используемых латексов лежали в диапазоне от 0,02 до 5 мкм. График зависимости показаний анализатора Zetasizer Nano ZS от номинального размера латексных частиц показан на рис. 11.



Рис. 11

С помощью пакета прикладных программ Statistica было определено значение квадрата коэффициента корреляции  $\rho^2$ ; оно составило 0,99969145. Полученное значение коэффициента корреляции  $\rho^2 \approx 1$  говорит о достаточно хорошей линейности анализатора.

В табл. 7 приведены результаты сличений вторичного эталона с ГЭТ 163 – 2010. В первой колонке таблицы отмечен номер латексной частицы. Во второй колонке приведены результаты измерения диаметров наночастиц, измеренных на государственном первичном эталоне. В третьей и четвертой колонках показаны результаты измерения диаметров наночастиц, измеренных на ВЭТ до калибровки эталона, и разность  $\Delta_1 = |d^{st} - \bar{Y}| / d^{st} \cdot 100\%$  соответственно. В пятой и шестой колонках таблицы показаны результаты изме-

рения диаметров наночастиц, измеренных на ВГЭТ после калибровки эталона, и разность  $\Delta_2 = \left| d^{st} - d^{mes} \right| / d^{st} \cdot 100\%$ . В седьмой и восьмой колонке приведены результаты измерения счётной концентрации частиц латекса на ГЭТ и ВГЭТ соответственно.

№	ГЭТ, d st, нм	ВЭТ (без калибровки)		ВЭТ (после калибровки)		$\bar{N}_{ГЭТ}, \text{см}^{-3}$	$\bar{N}_{ВЭТ}, \text{см}^{-3}$
		$\bar{Y}, \text{нм}$	$\Delta 1, \%$	$d^{mes}, \text{нм}$	$\Delta 2, \%$		
1	522	526,7	0,9	524,7	0,5	4,0*1012	3,9*1012
2	701	703,1	0,3	702,7	0,2	1,1*1012	1,1*1012
3	1028	1016,5	1,1	1027,9	0,01	5,0*1011	5,2*1011
4	1308	1307,9	0,01	1306,4	0,1	1,0*1012	1,0*1012
5	2980	2987,1	0,2	2969,4	0,4	7,0*1010	6,9*1010
6	3550	3532	0,5	3536,3	0,4	4,8*1010	4,9*1010
7	5070	5042,8	0,5	5048,1	0,4	7,9 *109	8,1 *109

Из таблицы 7 видно, что значение  $\Delta_2$  не превышает 1%. Линейность ВГЭТ в диапазоне размеров 20 – 100 нм проиллюстрирована на рис. 12.

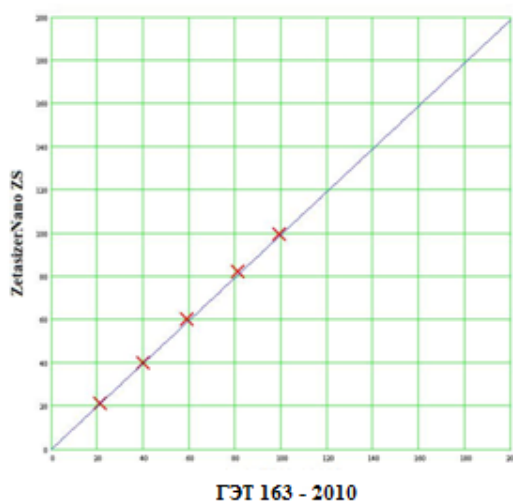


Рис. 12

Средние квадратические отклонения результатов измерения размера на ГЭТ 163–2003 и прибором Zetasizer Nano ZS составили 0,7 %. СКО, связанное с измерением коэффициента отражения, при определении счётной концентрации на интерферометрическом измерителе дисперсности составило 0,5 %. Бюджет составляющих неисключённой части систематической погрешности при измерении размера частиц приведен в табл. 8.

Таблица 8

№	Неисключённая часть систематической погрешности	Оценка величины, %
1	Погрешность, связанная с измерением размера частиц на ГЭТ 163 – 2003	1
2	Погрешность, обусловленная пренебрежением аддитивной составляющей в уравнении регрессии	1
3	Погрешность, обусловленная нелинейной характеристикой анализатора Zetasizer Nano ZS	1,8

Бюджет составляющих неисключённой части систематической погрешности при измерении счётной концентрации частиц приведен в табл. 9.

Таблица 9

№	Неисключённая часть систематической погрешности	Оценка величины, %
1	Погрешность, связанная с измерением коэффициента ослабления зондирующего излучения	0,5
2	Погрешность, связанная с измерением длины рассеивающего объёма	0,1
3	Погрешность, связанная с измерениями диаметра частиц	2,6

#### 4.3. Меры линейного размера

Создание Государственного вторичного эталона единиц дисперсных параметров взвесей нанометрового диапазона дало возможность ввести в обращение и аттестовать «Набор мер нанометрового диапазона типа МНР». Набор предназначен для применения в области метрологического обеспечения (поверки, калибровки) анализаторов размера наночастиц. С помощью мер воспроизводится единица размеров наночастиц в водных средах. Меры представляют собой взвеси монодисперсных наночастиц в водной среде и выпускаются в наборе, содержащем пять флаконов (МНР-20, МНР-40, МНР-60, МНР-80, МНР-100), отличающихся размерами взвеси наночастиц. Состав типового набора приведен в табл. 10.

Таблица 10

Наименование	Количество флаконов, шт.
Мера МНР-20	1
Мера МНР-40	1
Мера МНР-60	1
Мера МНР-80	1

Продолжение таблицы 10

Наименование	Количество флаконов, шт.
Мера МНР-80	1
Мера МНР-100	1
Упаковочная коробка	1

В состав комплекта включены:

Таблица 11

№п/п	Наименование	Обозначение	Количество
1	2	3	4
1	Меры размера частиц монодисперсных МНР		1 набор
2	Фильтровальная насадка на шприц не-стерильная	Whatman AT 0,02 $\mu\text{m}$	1 шт.
3	Шприцы инъекционные однократного применения	ГОСТ 24861-91, объём 5 мл	2 шт.
4	Паспорт		1 шт.
5	Свидетельство о поверке		1 шт.
6	Транспортная тара		1 шт.

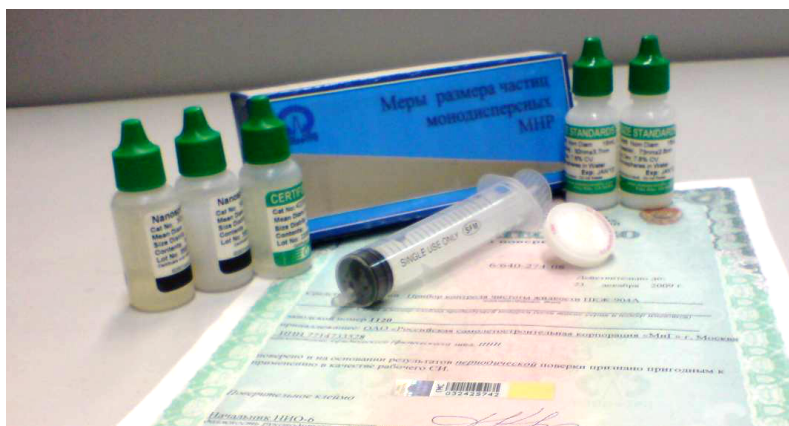


Рис. 13. Меры размера частиц МНР

Калибровка (поверка) осуществляется следующим образом:

*Альманах современной метрологии, 2015, №4*

с помощью микродозатора из флакона МНР-20 извлекают 50..100 мкл взвеси латексных сфер;

взвесь растворяют в 10..15 мл деионизованной воды;

помещают растворенную взвесь в рабочий промежуток прибора и в соответствии с РЭ на калибруемый (поверяемый) прибор проводят измерения среднего размера и счетной концентрации;

те же самые операции проводят с мерами МНР-40..МНР-100;

далее по методике, изложенной ранее, вычисляют коэффициенты уравнения линейной регрессии и погрешности.

Метод многоточечной калибровки (поверки) анализаторов размера наночастиц с использованием набора мер размера монодисперсных частиц МНР был апробирован при калибровке анализаторов наночастиц, принадлежащих ряду предприятий (Стойленский горнообогатительный комбинат, г. Старый Оскол; Уральский электрохимический комбинат, г. Новоуральск; ООО «Фармапарк», г. Москва и др.). Результаты апробация метода показали хорошую сходимость результатов (табл. 12).

Таблица 12

Номинальный размер частиц латекса мер, нм	Размер частицы латекса по паспорту МНР, нм	Показание калибруемого прибора		Рассчитанное значение по уравнению регрессии	
		Средний размер, нм	Отклонение от номинала, %	Средний размер, нм	Отклонение от номинала, %
20	21 ± 1,0	21,3	1,4	21,8	3,8
40	40 ± 1,8	40,2	0,5	40,9	2,3
60	59 ± 2,5	60,3	2,2	59,9	1,5
80	81 ± 2,7	82,3	1,6	82,0	1,2
100	97 ± 3,0	99,7	2,8	98,1	1,1

### Заключение

Обеспечение единства измерений дисперсных параметров простейших гетерогенных сред - двухфазных систем (аэрозоли и взвеси) является актуальной и важной задачей. В данной работе изложены теоретические и экспериментальные результаты анализа высокоточных методов измерения дисперсных параметров гетерогенных сред с последующей реализацией в высшем звене поверочной схемы, что позволило решить поставленную задачу.

В результате проведенных во ВНИФТРИ работ были созданы Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163–2010 и Государственный вторичный эталон единиц дисперсных параметров взвесей ВГЭТ 163-1–2010.



Эти эталоны по своим техническим и метрологическим характеристикам соответствуют уровню ведущих метрологических центров, таких как NIST, PTB, NPL, NMI.

Внедрение созданных эталонов позволило обеспечить единство измерений при производстве нанопродукции на предприятиях электронной, фармацевтической и космической промышленности, а также развитие критических технологий: «Технологии создания 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».

### Литература

1. 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.
2. Карпов О.В., Балаханов Д.М., Лесников Е.В., Данькин Д.А. Государственный вторичный эталон единиц дисперсных параметров взвесей нанометрового диапазона // Измер. техника, 2011, №2, с. 3-6.
3. Балаханов М.В. О создании системы метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей и взвесей (I) // Альманах современной метрологии, 2014, №1, с. 185-232.
4. Балаханов М.В. О системе метрологического обеспечения измерения дисперсных параметров аэрозолей: Методы и средства измерений параметров дисперсных сред/ Сб. научных трудов ВНИИФТРИ, М, 1991, с. 6-16.
5. 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// Измер. техника, 1997, № 9.
6. Шифрин К.С., Колмаков И.Б. Вычисление спектра размеров частиц по текущим и интегральным значениям индикатрисы в области малых углов// Известия АН СССР - Физика атмосферы и океана, 1967, т. 3, №12.
7. Борисова Е.В. и др. Универсальный малогабаритный прибор для измерения размеров частиц аэровзвесей // Методы и средства измерений параметров дисперсных сред. / Сб. научных трудов ВНИИФТРИ. М.: ВНИИФТРИ, 1991, с. 72-82.
8. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973.
9. Борн К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1988, с. 359.
10. Рекомендации по метрологии Р 50.2.047–2005. Государственная система

- обеспечения единства измерений. Счетчики аэрозольных частиц. Методика поверки.
11. ASTM F328-98(2003) Standard Practice for Calibration of an Airborne Particle Counter Using Monodisperse Spherical Particles (Withdrawn 2007).
  12. ASTM F649-80(1999) Standard Practice for Secondary Calibration of Airborne Particle Counter Using Comparison Procedures.
  13. ГОСТ Р 8.606-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов.
  14. Лесников Е.В., Карпов О.В., Брянский Л.Н. Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов (ГЭТ 163 – 2003)// Измер. техника, 2004, №1, с. 3-5.
  15. Лесников Е.В., Чичаева М.А., Лапшин В.Б., Гребенникова Т.В., Сыроешкин А.В. Биоаэрозоль Атлантического океана и способ мониторинга аэрозоля в нанодиапазоне размерностей // Естественные и технические науки, 2010, №5, с. 349-355.
  16. Wang C.Y., Fu W.E., Lin H.L. and Peng G.S. Preliminary study on nanoparticle sizes under the APEC technology cooperative framework // Measurement Science and Technology, 2007. v. 18, p. 487-495, (<http://iopscience.iop.org/0957-0233/18/2/S23>).
  17. Certified Particle Size Standards. Duke Scientific Corporation, [www.dukescientific.com](http://www.dukescientific.com).
  18. BS-Partikel GmbH, (<http://bs-partikel.de>).
  19. Латекс монодисперсный ОМИКС. ФГУП «НИИСК им. акад. С.В. Лебедева» <http://fgupniisk.ru>.
  20. Biryukov Y., Zagaynov V., Agranovski, Karpov J., Lesnirjv E., Balakhanov D., Lushikov A. Low voltage aerosolspark generator. IAC 2010. Finland.
  21. ГОСТ 8.606-2012 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных-материя.
  22. Sakurai Hiromi «On-line Sizing and Detection of Airborne Nanoparticles» / 2006 APEC; Nanoscale Measurement Technology Forum, Taipei, Taiwan, September 27, 2006.
  23. Красовский П.А., Карпов О.В., Балаханов Д.М., Лесников Е.В. Проблемы метрологического обеспечения измерений параметров наночастиц в технологических средах // Измер. техника, 2009, №5, с. 8-15.
  24. ГОСТ Р 8.736-2011 ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.
  25. Меры размера и счётной концентрации монодисперсных частиц МНР. Государственный реестр средств измерений, № 45062-10.