

УДК 006.91:544.77

О СОЗДАНИИ СИСТЕМЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ДИСПЕРСНЫХ ПАРАМЕТРОВ АЭРОЗОЛЕЙ И ВЗВЕСЕЙ (I)

М.В. Балаханов

ФГУП «ВНИИФТРИ»

Введение

На современном этапе научно-технического прогресса и развития промышленного производства 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, особенно в связи с развитием нанотехнологий и nanoиндустрии. Последнее подчеркнём особо, потому что производство изделий с использованием нанотехнологий так или иначе связано с воздействием на биологические объекты, отсюда чрезвычайно важной становится задача контроля среды, в которой они производятся, чтобы исключить саму возможность негативного воздействия как самих продуктов нанотехнологий, так и процессов нанотехнологий на здоровье человека и окружающую среду. Поэтому высокоточные измерения параметров аэрозолей, метрология аэровзвесей самым непосредственным образом смыкаются с глобальной проблемой контроля безопасности использования нанотехнологий.

Аэрозоли наиболее широко используются в агропромышленном комплексе (защита растений, дефолиация, подкормка, дезинфекция, вакцинация животных и т.п.), химической промышленности, металлургии, медицинской промышленности, промышленности строительных материалов и т.д. Здесь же можно назвать и работы по созданию «чистых помещений», используемых при производстве фармацевтических препаратов и элементов современной микроэлектроники, где необходима минимизация и жесткий контроль количества частиц в технологических средах. Измерения параметров аэрозолей важны для физических исследований атмосферы (естественные облака, туманы, трансконтинентальные переносы пыли), в экологических исследованиях, для охраны окружающей среды.

Такие высокодисперсные среды, как аэрозоли, используются практически во всех приоритетных направлениях модернизации российской экономики: «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».

Аэрозоли – это дисперсные системы с газообразной средой и твердой или жидкой дисперсной фазой. Параметры дисперсной фазы из твердых или жидких частиц характеризуются обычно массовой концентрацией m – массой частиц, содержащихся в единице объема и счетной концентрацией N – интегральной величиной, определяемой как количество частиц, содержащихся в единице объема. Применяются также такие параметры, как объемная концентрация, определяющая долю объема, занимаемую дисперсной фазой, удельная поверхность частиц, содержащихся в единице объема и др. Счетная концентрация может быть определена через функцию распределения числа частиц по размерам $\frac{\partial N}{\partial D}$, т.е. счетная концентрация N – это интегральная величина, определяемая как количество частиц с диаметром D в диапазоне размеров от D_1 до D_2 , содержащихся в единице объема: $N = \int_{D_1}^{D_2} \left(\frac{\partial N}{\partial D} \right) dD$, иногда применяют логарифмическую функцию распределения $\frac{\partial N}{\partial \lg D}$. В общем случае дисперсная фаза может состоять из частиц разного физико-химического состава, формы, находиться во взвешенном состоянии неограниченно долго или в течение определённого времени выпасть. Дисперсный состав, концентрация аэрозоля, форма и строение частиц являются основными параметрами для описания аэрозольного состояния вещества. Дополнительными параметрами, в некоторых случаях приобретающими качества доминирующих, являются: химический состав, радиационная активность, объемная плотность электрического заряда [1-3].

С начала 90-х гг. прошлого столетия исследование параметров аэрозолей (как радиоактивных, так и нерадиоактивных) начало занимать одно из ведущих мест в планах научных лабораторий. Остро встал вопрос о системе метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей. Острота объяснялась в основном двумя экономическими причинами:

- введением в действие закона о контроле загрязнения атмосферы;
- борьбой за выживание отраслей промышленности, требующих повышения технологической культуры, создания особо чистых производственных помещений с постоянным контролем в них уровня запылённости атмосферы и газов.

Кроме того, существовал и ряд других факторов, также стимулирующих создание средств метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей: необходимость экономии топливно-энергетических ресурсов, сырья, материалов и повышения эффективности ряда химико-технологических и агропромышленных процессов, усиления воздействия аэрозольных лекарственных и дезинфицирующих препаратов и т.д.

Для обеспечения единства и достоверности измерений параметров аэрозолей необходимо было разработать комплекс методов и средств, которые надёжно воспроизводили бы аэрозоль с заданными параметрами дисперсного состава и концентрации, измеряли эти параметры и передавали размер параметра рабочим средствам измерений с наименьшей достижимой погрешностью.

Сложность решения поставленной задачи связана с несколькими причинами:

1. Многопараметричностью измеряемого ансамбля и измерительной системы, что требует одновременного эталонирования нескольких параметров, связанного с большими техническими трудностями.

2. Необходимостью обеспечить возможность измерений параметров аэрозолей, порошков и взвесей, как в режиме свободного осаждения, так и в потоке, движущемся со скоростью до десятков м/с.

3. Сложностью объединения в одной поверочной схеме средств измерений, реализующих разные физические принципы и явления и напрямую измеряющих физически различные величины, поскольку почти все используемые методы измерений носят косвенный характер,

4. Трудностью перехода от счётной концентрации к массовой в единой поверочной схеме.

5. Достаточно сильной развитостью стандартов предприятий, технических условий и специфических методик поверки средств измерений, которые должны хорошо адаптироваться и увязываться в единой поверочной схеме. Эта схема не должна быть чересчур «жесткой», т.е. последующее развитие специфических поверочных схем в таких отраслях, как фармацевтика, биология, где соблюдение государственного стандарта обусловлено требованиями безопасности, не должно ею сковываться.

Метрологи ВНИИФТРИ накопили значительный опыт в решении этой сложной задачи. В течение почти пяти десятилетий в институте ведутся исследования по созданию высокоточных методов и аппаратуры для генерирования и измерения параметров аэрозолей в широком диапазоне размеров частиц и концентрации. Масштаб исследований охватывает как радиоактивные, так и нерадиоактивные аэрозоли.

Не затрагивая здесь подробно метрологической базы измерений параметров радиоактивных аэрозолей, отметим, что в настоящее время

ведётся большая работа по модернизации комплекса эталонов в области измерений характеристик ионизирующих излучений и ядерных констант с целью расширения функциональных возможностей этих эталонов для удовлетворения современных требований атомной энергетики, решения вопросов утилизации радиоактивных отходов, экологии. В данной статье остановимся на методах и эталонной аппаратуре для измерения нерадиоактивных аэрозолей.

1. Методы измерения дисперсности и концентрации аэрозолей

Измерение дисперсных параметров пыли, составляющей основную часть промышленных выбросов, является трудной метрологической задачей, обусловленной тем, что пыль является сложной многопараметрической системой, во многих случаях неустойчивой и неравновесной [4-6].

Существует ряд различных методов измерения дисперсности и концентрации аэрозолей. Ниже даётся общая характеристика методов и средств измерения параметров запыленности воздуха, включая методы и средства измерений параметров наночастиц [7 - 11]. Часть этих методов известна и реализована уже давно, например, в гравиметрических, электрических, радиоизотопных приборах. В оптических методах измерений, благодаря развитию методов регистрации и обработки информации, улучшению характеристик источников и приемников оптического излучения, в последние годы достигнут существенный прогресс. Об использовании этих разработок при совершенствовании эталонной базы будет сказано в разделе 3.

Дисперсные характеристики среды количественно характеризуют степень «измельчения» твердых или жидких тел и их активность в технологическом [12], химическом или биологическом [13,14] процессе.

Одним из основных вопросов при измерении размера частиц является выбор минимального количества числовых параметров – лучше всего одного, - характеризующих их размер. На первый взгляд кажется, что этот вопрос является элементарным. Однако его понимание необходимо для дальнейшего понимания результатов, получаемых различными методами анализа частиц. Процессы диспергирования и форма частиц разных материалов делают процесс анализа размеров частиц более сложным, чем это кажется на первый взгляд.

Единственная форма объекта, которая может быть описана одним числовым значением, это сфера. Достаточно сказать, что диаметр сферы, например, 50 мкм, и это даст исчерпывающую информацию о ее размере. Несмотря на сказанное выше, мы можем и на примере с правильным многогранником выразить его размер одним числовым значением. Возьмем

такую величину, как, например, вес частицы, который, как и объем, является универсальным числовым значением, характеризующим объект. Итак, если у нас есть средства для определения массы m наночастицы, то полученное значение мы можем преобразовать в массу сферы $m = \rho \pi R^3 / 6$, где R – радиус сферы, ρ – плотность вещества объекта. Таким образом, мы получили одно характерное число $D = 2R$ для диаметра сферы, которое имеет такое же смысловое значение, как масса частицы произвольной формы. Измеряя некоторые характеристики частицы, предполагаем, что они относятся к сфере, рассчитываем характерное число (диаметр или радиус сферы), которое описывает частицу. В большинстве практически важных технических приложений нет необходимости описывать размер частицы тремя или более числовыми значениями, за исключением случаев, когда форма частиц имеет принципиальное значение, например, иглы асбестовой пыли.

Очевидно, если мы будем рассматривать частицу под микроскопом – электронным, атомно-силовым, оптическим, то мы можем измерить т.н. проекционный диаметр – диаметр окружности в плоскости наблюдения частицы. Если границы частицы имеют неправильную форму, то вводят понятия диаметра Ферета, соответствующего минимальному расстоянию между границами частицы, или диаметра Мартина, соответствующего максимальному расстоянию между границами частицы [5].

Важно понимать, что каждый метод определения размера частиц основан на измерении различных характеристик частицы (максимальная длина, минимальная длина, объем, площадь поверхности и т.д.). Конечные результаты будут разными, в зависимости от применяемых методов, в каждом из которых используются разные физические характеристики частицы.

Практически можно сравнивать только результаты тех измерений, в которых один и тот же объект анализировался одним и тем же методом. Это также означает, что не может существовать стандартов и эталонов размеров, основанных на частицах неправильной формы. Эталоном сравнения между разными методами анализа размеров частиц может служить только сфера. Возможно использование стандартных образцов для сравнения результатов, полученных разными приборами, но использующими один метод.

Простейшей статистической характеристикой ансамбля частиц является «средний размер». Но, в зависимости от применяемого метода измерения, при невырожденной функции распределения частиц по размерам могут быть получены различные «средние значения размеров», например, мода, среднее арифметическое, среднее геометрическое, среднее по поверхности, среднее по объему и т.д. [5]. Следует с вниманием относиться к этим определениям.

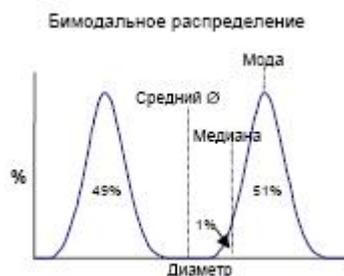


Рис.1

Так, для бимодального распределения, пример которого приведен на рис.1, видно, что все эти величины: мода, среднее арифметическое и медиана - существенно отличаются друг от друга. Их совпадение возможно только при симметричной одномодальной функции распределения частиц по размерам.

Методы измерения параметров аэрозолей можно разделить на две основные группы. Первая группа - это методы, основанные на предварительном осаждении [4-8, 51]. Основным преимуществом этой группы является возможность измерения массовой концентрации. К недостаткам их следует отнести цикличность измерения, высокую трудоемкость, низкую чувствительность, что обуславливает длительность пробоотбора до нескольких часов при измерении малых концентраций. К приборам этой группы следует отнести приборы предварительного осаждения частиц на подложку или фильтр, которое может быть осуществлено путем седиментации или инерционного осаждения частиц с помощью седиментатора, термо- или электропреципитатора. При этом размеры частиц могут быть определены по скорости их осаждения, например, оптическим методом. Если частицы электрически заряжены, то их скорость и размер могут быть определены по скорости их движения в электрическом поле. Определение концентрации осажденных частиц производится либо путем их подсчета визуально, либо с применением современных видеосредств регистрации изображений. В качестве базового для определения массовой концентрации частиц принят метод прокачивания аэрозоля через фильтр с помощью отсасывающего компрессора. Основной проблемой при использовании методов, основанных на предварительном осаждении частиц, является получение представительной пробы. Эффективность этих методов зависит от условий отбора проб и погрешностей, вносимых пробоотборным устройством и связанных с неизбежными искажениями внутри прибора. Кроме того, выполнение условий изокинетичности в общем случае невозможно из-за непостоянства скорости аэродисперсной среды. Условия изокинетичности выполняются

только в случае равенства по величине и направлению скорости всасывания аэрозоля в прибор и вектора внешней скорости течения.

Первыми приборами, разработанными для отбора проб аэрозоля, были инерционные, которые появились в конце XIX - середине XX веков. Типичными приборами такого типа являются импакторы и импиджеры, конифуги, термо- и электропреципитаторы с оптическими или видеометодами исследования осажденных частиц. Для анализа отобранных проб применяют также *радиоизотопные и оптические методы*, основанные на определении концентрации осевшей на фильтре пыли по изменению коэффициента поглощения радиоактивного или ослабления оптического излучения до и после осаждения частиц аэрозоля на фильтр. Перечисленные методы используются, в основном, для измерения массовой концентрации аэрозолей.

Свободными от недостатков приборов, реализующих методы измерения с предварительным осаждением частиц аэрозоля, являются приборы без предварительного осаждения частиц.

Для измерения дисперсных параметров в этих приборах используются, в основном, электрические и оптические свойства аэрозоля. По сравнению с другими методами, применяемыми для этих целей, оптические методы обладают рядом преимуществ: они быстродействующие, не вносят искажений в исследуемый объект и не изменяют его свойства, дают возможность проведения дистанционных измерений [9-11].

Электрические методы измерения параметров аэрозоля можно подразделить на индукционный, контактно-электрический, емкостной и пьезоэлектрический.

В основу *индукционного метода* положено определение наведенного на электроде камеры заряда, возникающего при движении через камеру заряженных частиц. Величина заряда является мерой концентрации частиц аэрозоля. Наибольшее распространение получил метод зарядки пылевых частиц коронным разрядом. При этом поток частиц сигнала пропускают через зарядную камеру, состоящую из цилиндра и расположенной по его оси коронирующей иглой или нитью, а затем направляют в измерительную камеру, в которой и измеряется заряд, приобретенный частицами. Хотя приборы, построенные по этому принципу, могут иметь довольно простую конструкцию, однако им присущи и недостатки, связанные с особенностями работы с высоковольтной аппаратурой, а также погрешности, обусловленные неопределенностью значения величины заряда, приобретенного частицами аэрозоля в неоднородном электрическом поле.

Контактно-электрический метод основан на способности частиц аэрозоля электризоваться при соприкосновении с твердым телом. При этом основными элементами прибора являются электризатор, где происходит

зарядка пылевых частиц, и токосъемный электрод, которому частицы передают свой заряд. В этом случае величина тока в цепи токосъемного электрода зависит от концентрации частиц. Очевидно, что величина заряда существенно зависит от физико-химического состава вещества пыли, а также влажности и температуры воздуха. Методу присущи также и погрешности, обусловленные пробоотбором.

Емкостной метод основан на изменении емкости конденсатора при введении частиц аэрозоля между его пластинами. Параметры измерительного средства на его основе в существенной степени зависят от физических свойств частиц аэрозоля – их проводимости и диэлектрической проницаемости. Поэтому пользоваться этим методом целесообразно при неизменных физических параметрах частиц аэрозоля с предварительной калибровкой прибора на его основе.

Пьезоэлектрические методы измерения концентрации частиц аэрозоля основаны на двух видах воздействия пыли на чувствительный пьезоэлемент. В одном типе приборов используется возникновение электрических импульсов на электродах пьезоэлемента при соударении с ним частиц аэрозоля, причем амплитуда электрических импульсов будет зависеть от массы частицы, ее размеров и скорости соударения. Поэтому приборы, построенные по этому методу, должны обладать системой пробоотбора со всеми присущими ей недостатками, или пьезоэлемент должен помещаться в движущийся с известной скоростью аэрозоль. В другом типе приборов используется измерение изменения частоты колебаний пьезокристалла при осаждении на его поверхность пыли.

Оптические методы измерения основаны на использовании свойств рассеянного и поглощенного в аэрозольной среде оптического излучения. Наибольшее распространение получили:

методы, основанные на измерении поглощения оптического излучения аэрозодем;

методы, основанные на измерении параметров индикатрисы рассеянного излучения; в том числе:

метод счета частиц по измерению интенсивности рассеянного излучения.

Наиболее распространенные методы измерения параметров частиц основаны на изучении рассеяния электромагнитного излучения, обычно оптического диапазона, на частицах или характере их движения в том или ином силовом поле.

Для измерения малых концентраций частиц аэрозолей широко используются счетчики частиц, основанные на измерении интенсивности рассеянного частицей света. При этом в момент измерения в освещаемом объеме счетчика находится только одна частица. Импульсы рассеянного света регистрируются фотоприемником и поступают на амплитудный

анализатор или аналогово-цифровой преобразователь. Таким образом, определяется не только счетная концентрация частиц, но и их дисперсный состав, объемная концентрация. К приборам этой серии относятся счетчики фирмы «Hiac-Rouco» (США), АЗ-5, ПК ГТА 0,3-002, ПКЗВ-906, "Монитор-93" (Россия) и ряд других.

Параметры счетчика частиц в существенной степени зависят от угла рассеяния, под которым регистрируется свет. Обычно в счетчиках используют углы рассеяния, равные 90° или близкие к 0° . Счетчики с 0° геометрией целесообразно применять для регистрации частиц, коэффициент преломления которых изменяется в широких пределах, поскольку в области малых углов определяющую роль играет дифракционная составляющая, которая мало зависит от материала частиц при размерах частиц $D > \lambda$ – длины волны.

Типичным примером применения явления рассеяния электромагнитного излучения на частицах для измерения их параметров является метод измерения параметров дифракции лазерного излучения или, как еще его называют, *метод статического лазерного рассеяния* [16]. Метод основан на измерении индикатрисы рассеяния, т.е. угловой зависимости интенсивности рассеяния, плоской монохроматической электромагнитной волны на ансамбле частиц. Рассеянное излучение обычно измеряют в широком диапазоне углов многоэлементным фотоприемным устройством, что необходимо при измерении параметров наночастиц. Это обстоятельство иллюстрируется рис.2, где показана функциональная зависимость функции $\gamma = I(0)/I(\pi)$, от размера частиц, рассчитанная по теории Ми для частиц воды (здесь $I(0)$, $I(\pi)$ – интенсивность рассеянного излучения под нулевым углом и под углом π соответственно).

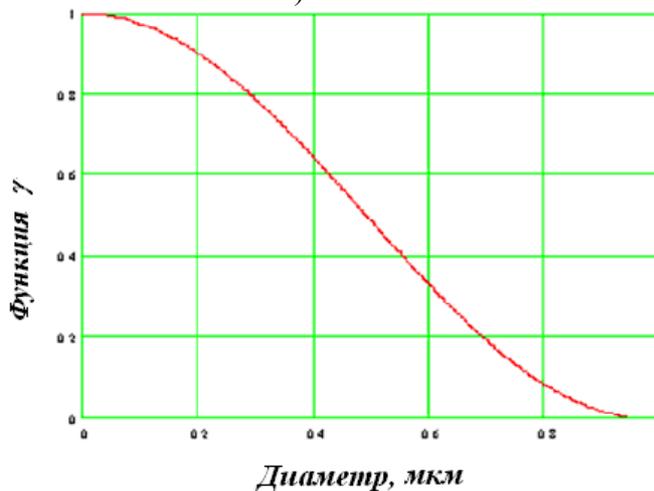


Рис.2

Разработка этого метода практически началась с появлением работы [17]. В этой работе в приближении дифракции Фраунгофера и при однократном рассеянии решалось интегральное уравнение, связывающее индикатрису рассеянного излучения $I(\beta)$ с параметрами рассеивающей среды.

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

Здесь:

c – нормирующий множитель,

I_0 – интенсивность зондирующего излучения,

β – угол рассеяния,

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

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

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

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

Для значений $\rho \leq 5$ обычно используют теорию Ми [18], где требуется априорная информация о комплексных показателях преломления частиц и среды, в которых они находятся. Это приводит к решению уравнения для сферических и изотропных частиц [15]:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{i(kr-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_1 & 0 \\ 0 & S_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Здесь: $E_{\parallel s}$, $E_{\perp s}$ – составляющие рассеянного поля,

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 (1), (2) 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 функции распределения, функция распределения частиц по поверхности. Счетная концентрация частиц N определяется по закону Буге–Бэра (в предположении однократного рассеяния):

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

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.

При $\rho \geq 5 - 10 - \bar{S} = \pi d^2/2$.

Схематическая схема прибора, реализующая этот метод измерения, показана на рис. 3.

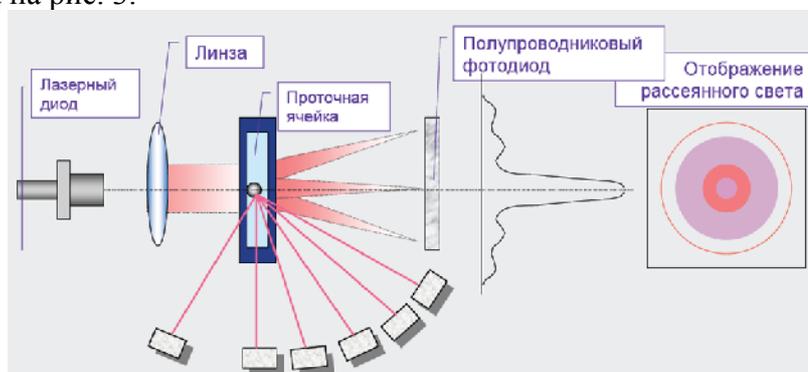


Рис. 3

Приборы такого типа выпускаются рядом зарубежных фирм, таких как Malvern (Великобритания), Fritsch (Германия), Horiba (Япония) и др. Приборы могут применяться для измерения параметров частиц, как в жидких, так и газообразных средах в диапазоне размеров от 0.05 до 1000 мкм. Случайная погрешность измерения среднего значения размера и счетной концентрации частиц такого рода приборами обычно не превышает $\pm 2\%$.

В отличие от лазерных анализаторов размеров частиц, описанных выше и использующих для анализа ансамбль частиц, счетчики частиц [19] анализируют единичное событие, связанное с процессом взаимодействия зондирующего излучения с частицей в некотором счетном 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.

Однако счетчики аэрозольных частиц обладают существенным недостатком, связанным с необходимостью отбора пробы из потока частиц, что влечет за собой неизбежные погрешности измерения дисперсного состава и счетной концентрации.

На этом принципе измерения построены приборы фирмы «Malvern» (Англия), «Fritsch» (Германия) и МИД-5 (Россия).

Вышеперечисленные методы и их модификации (в настоящее время их насчитывается более 50) дают возможность измерить большинство параметров аэрозолей, однако развитие нанотехнологий потребовало развития методов измерений параметров нанозолей – частиц, размер которых менее 100 нм. При измерении частиц нанометрового диапазона размеров возникают две основные проблемы:

- «энергетическая», связанная с малым сечением взаимодействия частицы и зондирующего излучения, и проблема

- существенной зависимости сечения взаимодействия от комплексного показателя преломления частицы $m = m + i\gamma$.

При регистрации рассеянного излучения сечение рассеяния может быть рассчитано с помощью теории Ми (сферические частицы) при априорно заданном m . Отношение сечения рассеяния к площади проекционного диаметра при $\rho \ll 1$ 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 угла наблюдения рассеянного излучения. Это вытекает из рассмотрения индикатрис рассеяния.

На рис.4 изображены индикатрисы рассеянного излучения для частиц воды диаметром 100 нм при разных поляризациях зондирующего излучения (1 – перпендикулярная, 2 – параллельная, 3 – неполяризованное).

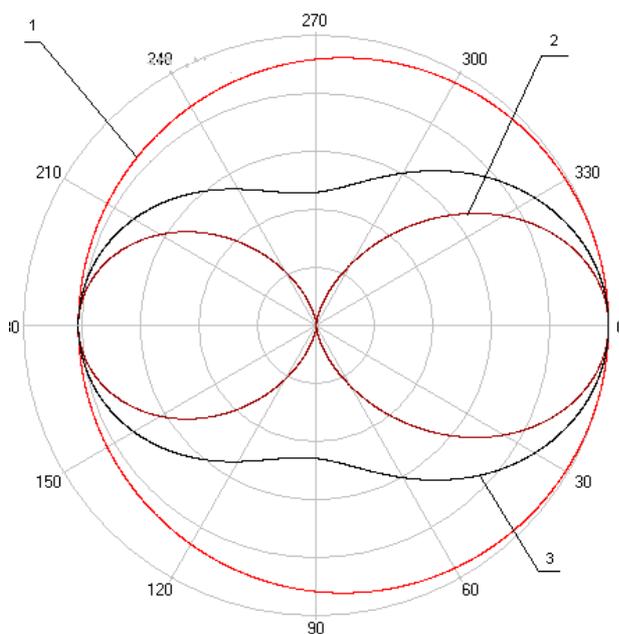


Рис.4

Энергетически выгодным является регистрация излучения в достаточно большом угле, близком к 0° , причем, как видно на рис. 4, регистрируемое фотоприемником излучение практически не зависит от поляризации, но в этом случае возникает множество технических проблем, связанных с паразитными засветками фотоприемника зондирующим излучением. Современные счетчики аэрозольных частиц в качестве источника излучения используют полупроводниковые лазеры, излучение которых имеет эллиптическую поляризацию, причем степень их поляризации изменяется от 0.1 до 0.9 в зависимости от тока накачки [20]. Поэтому наиболее распространенные счетчики выполнены по 90° геометрии с перпендикулярной поляризацией. В этом случае регистрация рассеянного излучения, интенсивность которого мало зависит от угла, производится при углах, близких к 90° . Но индикатриса рассеяния будет меняться от m , т.е. в зависимости от материалов частиц. 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 - $m = 1,59 + i0,00$.

Наиболее распространенные коммерческие счетчики частиц аэрозолей выпускаются фирмами TSI, HiacRoeco, Lighthouse, Fluke. Особо чувствительными из них является счетчик «Solair 1001+» фирмы Lighthouse, предназначенный для измерения частиц аэрозоля от 0.1 до 10 мкм. Счетчик частиц в водной среде HSLIS M50e фирмы PMS позволяет измерять концентрацию частиц размерами ≥ 0.05 мкм.

Таким образом, счетчики частиц не позволяют измерять дисперсные характеристики частиц размерами ≤ 50 нм в жидкой среде и ≤ 100 нм в газообразной среде, поэтому в настоящее время для измерения дисперсных параметров наночастиц в аэродисперсной среде обычно используют два метода измерения. Это метод *дифференциальной подвижности* (SPMS), определенный стандартом ГОСТ Р 8.775-2011 [21], и метод *диффузионной аэрозольной спектроскопии* по ГОСТ Р 8.756-2011 [22].

Измерение параметров дисперсного состава частиц методом дифференциальной подвижности осуществляется путем сепарации частиц по размеру и дальнейшей регистрацией концентрации частиц данной фракции. Сепарация частиц по размеру осуществляется благодаря зависимости электрической подвижности Z_p частиц от значения электрического поля, приложенному к частицам в анализаторе.

Разделение частиц по зарядам производится с помощью так называемого дифференциального анализатора подвижности, схематический рисунок которого приведен на рис. 5.

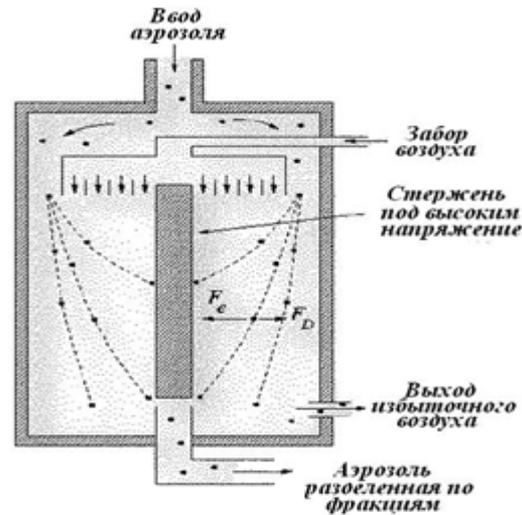


Рис.5

Для частиц, находящихся в поле цилиндрического конденсатора, зависимость Z_p от параметров конденсатора может быть описана уравнением [23]:

$$Z_p = \frac{V}{2\pi UL} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right), \quad (4)$$

где:

V – скорость потока аэрозоля,

r_1 – наружный радиус внутреннего цилиндра конденсатора;

r_2 – внутренний радиус наружного цилиндра конденсатора,

U – напряжение постоянного тока между обкладками конденсатора,

L – эффективная длина между входом и выходом аэрозоля в конденсаторе.

С другой стороны, на электрически заряженную частицу, находящуюся в электрическом поле, действует сила, заставляющая её двигаться по направлению электрического поля с некоторым ускорением. Одновременно на частицу, движущуюся в воздухе со скоростью v , действует сила трения, которая уравновешивает силу электрического поля, что и дает возможность получить уравнение для электрической подвижности Z_p в зависимости от параметров аэродисперсной среды в виде [23]:

$$Z_p = (NeC)/6\pi\mu R, \quad (5)$$

где N – количество элементарных зарядов на частице,

e – элементарный заряд, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл,

μ - динамическая вязкость газа,

R – радиус частицы,

$C = 1 + K_n [1.142 + 0.558 \exp(0.999/K_n)]$ - корректирующий множитель

Каннингема, учитывающий длину свободного пробега частицы в газе (длина свободного пробега молекул воздуха $\lambda_p \approx 60$ нм),

K_n – число Кнудсена.

Полученная формула

$$\frac{D}{Ne} = \frac{CUL}{6\mu V \ln(r_2/r_1)} \quad (6)$$

позволяет определить размер частицы, если известно количество элементарных зарядов на частице. Информация о распределении заряда частиц основана на теоретической модели, развитой Wiedensohler [24], вытекающей из теории диффузии частиц субмикронного диапазона, основанной на приближении Фукса [25].

Доля частиц, имеющих нулевой заряд, один или два элементарных заряда, может быть определена по полуэмпирической формуле [26]:

$$f(N) = 10^{\left[\sum_{i=0}^5 a_i(N) \left(\log\left(\frac{D}{nm}\right) \right)^i \right]} \quad (7)$$

Здесь $a_i(N)$ – эмпирически заданные коэффициенты.

Это уравнение действительно для размеров частиц:

$1 \text{ нм} \leq D \leq 1000 \text{ нм}$ для $N = -1, 0, 1$,

$20 \text{ нм} \leq D \leq 1000 \text{ нм}$ для $N = -2, 2$.

Для частиц, несущих три и более элементарных заряда, их доля может быть рассчитана из уравнения [23]:

$$\frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 DkT}} \exp \frac{-\left[N - \frac{2\pi DkT}{e^2} \ln\left(\frac{Z_{+i}}{Z_{-i}}\right) \right]^2}{2 \frac{2\pi DkT}{e^2}} = f(N). \quad (8)$$

Здесь: ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость, для воздуха $\epsilon_0 = 1,602 \cdot 10^{-12}$ ф/м,

k – постоянная Больцмана,

T – температура в К,

Z_{+i}/Z_{-1} - отношение подвижностей ионов = 0,875.

Однако, прежде чем поступить в дифференциальный анализатор подвижности, частицы аэрозоля проходят через так называемый «нейтрализатор». В этом устройстве частицы подвергаются воздействию радиоактивного излучения, в качестве источников которого используется или Кг-85 или Ам-241. При этом достигается стационарное распределение зарядов, которое выражается формулами (7) и (8).

После дифференциального анализатора подвижности частицы поступают в конденсационный счетчик частиц. При этом монодисперсные частицы аэрозоля выступают в роли ядер конденсации перегретой жидкости и после охлаждения подсчитываются оптическим счетчиком частиц. В конечном итоге «метод дифференциальной подвижности» частиц реализуется в устройстве, изображенном на рис. 6 [27].

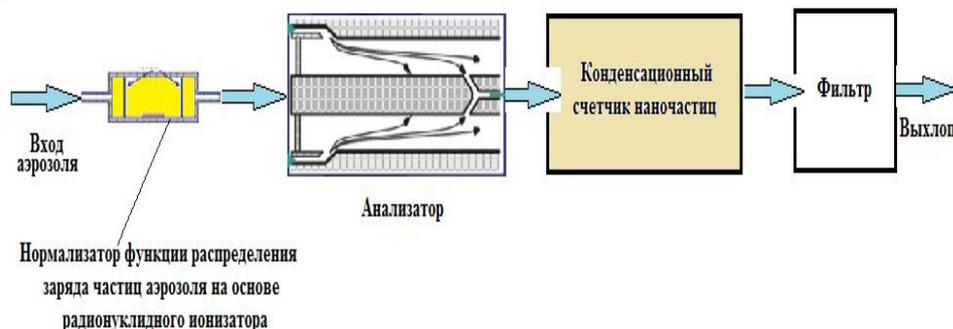


Рис. 6

В качестве примера можно привести выпускаемый фирмой TSI так называемый сканирующий измеритель подвижности частиц модели TSI-3080.

Метод диффузионной спектроскопии по ГОСТ Р 8.756-2011 [19] основан на определении коэффициента диффузии частиц D по измеренному значению коэффициента проскока $P(m) = c/c_0$ частиц через диффузионную батарею (ДБ), содержащую m сеток, где c_0 и c - концентрации частиц до и после ДБ. Затем по значению коэффициента диффузии частиц D рассчитывается значение радиуса частицы R по формуле Каннингема-Миллекена [28, 29] при $\lambda_g/R \geq 1$:

$$D = kT \frac{1 + a_1(\lambda_g/R) + a_2(\lambda_g/R) e^{-a_3(\lambda_g/R)}}{6\pi\mu R}, \quad (9)$$

где $k=1.23 \cdot 10^{-23}$ Дж·град⁻¹ – постоянная Больцмана,

μ - вязкость газа, в котором переносятся частицы,

T – температура К,

λ_g – длина свободного пробега в данном газе носителе,

$a_1=1.246$, $a_2=0.46$, $a_3=0.87$ – полуэмпирические постоянные.

Для измерения c_0 и c частицы вначале укрупняются путем конденсации на них паров перегретой жидкости, а затем регистрируются, например, лазерным счетчиком частиц.

Для сеточных ДБ и монодисперсного распределения частиц по размерам $\sigma_R/R_{cp} \ll 1$ коэффициент D связан с параметрами ДБ следующим соотношением:

$$D = 2V_{st} a \left[-\frac{\ln P(m)}{Am} \right]^{3/2} \quad (10)$$

В случае полидисперсного аэрозоля коэффициент проскока зависит от функции распределения аэрозольных частиц по размерам. Для корректного решения измерительной задачи производится расчет функций отклика для наиболее стандартных и употребительных распределений, а результаты измерений подгоняются под одну из рассчитанных кривых. Чаще всего пользуются гамма-распределением [30].

Диффузионный аэрозольный спектрометр (ДАС) представляет собой измерительную систему, предназначенную для определения спектра размеров частиц в широком диапазоне. ДАС состоит из трех основных элементов: диффузионных батарей с конденсационным счетчиком, лазерного аэрозольного спектрометра (счетчика частиц), компьютера для контроля, управления, сбора, обработки и хранения измеренных данных. Блок-схема прибора изображена на рис. 7.

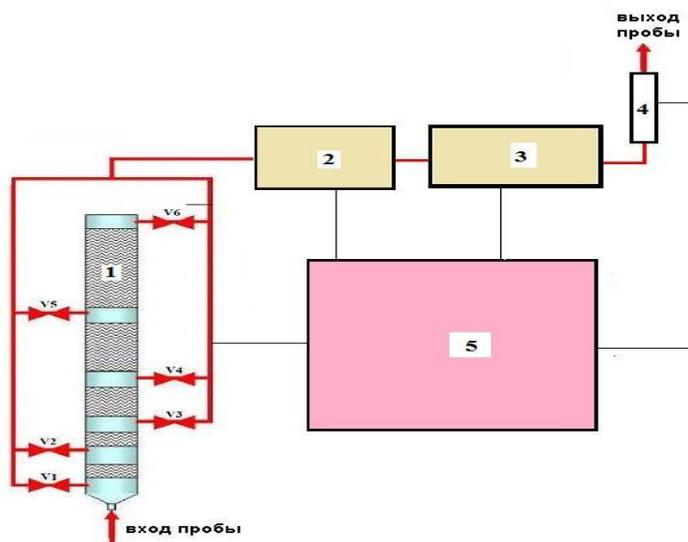


Рис. 7. Типичная блок-схема ДАС

1 — диффузионная батарея; 2 — устройство для укрупнения наночастиц; 3 — измеритель концентрации аэрозольных частиц; 4 — расходомер; 5 — контроллер с блоком сбора и анализа данных; V1, V2, V3, V4, V5, V6 - клапаны

Исследуемый газовый поток, содержащий частицы, поступает на вход пробы спектрометра. В зависимости от режима, поток пропускается через диффузионные батареи (ДБ) для исследования спектра размеров, аэрозольный фильтр для калибровки и установления режима, обеспечивающего оптимальное укрупнение ядер конденсации и лазерный счетчик наночастиц.

ДБ сетчатого типа представляют собой цилиндрические каналы, в поперечном сечении которых находится ряд сеток (от 1 до 40). На этих сетках происходит осаждение частиц за счет того, что они, обладая диффузионной подвижностью, отклоняются от линий тока газа и достигают поверхности сеток. При этом чем выше эта подвижность, тем большая доля частиц остается на диффузионных батареях.

Аэрозольный фильтр - конденсационный укрупнитель состоит из двух каскадов. В первом каскаде ядра конденсации укрупняются от минимальных размеров до 30 нм, во втором происходит их рост до оптически активных размеров, когда они могут быть проанализированы лазерным счетчиком частиц.

ДАС представляет собой универсальную измерительную систему, которая может быть использована для измерения частиц в газовой фазе в широком диапазоне размеров от 5 нм до 100 нм. ДАС может быть использован для измерения высокодисперсных аэрозолей с самыми различными целями - от создания и контроля воздушной среды в чистых комнатах, например, при создании элементов электроники, до контроля чистоты воды в реальном масштабе времени (вода диспергируется в воздушной среде, полученные частицы высушиваются, спектр размеров говорит о чистоте воды). Длительное использование этого прибора для исследования атмосферных аэрозолей показало, что эта измерительная система может работать в автоматическом режиме непрерывно в течение долгого времени, порядка года, в различных климатических и погодных условиях [31-36]. Диффузионный аэрозольный спектрометр DAS – 2702 внесен в Госреестр СИ и выпускается ООО «АэроНаноТех».

Методы дифференциальной подвижности и диффузионной спектроскопии определяют аэродинамический диаметр частицы - диаметр сферической частицы известной плотности, имеющей ту же скорость смещения относительно газовой среды под воздействием той же силы, какую испытывает измеряемая частица (см. рис. 8).

Для измерения параметров взвешенных в жидкости частиц используется метод динамического рассеяния света (фотонно-корреляционной спектроскопии) (ДРС) ГОСТ Р 8.774 - 2011 [37]. Однако задача существенно усложняется в случае полидисперсного распределения частиц по размерам.

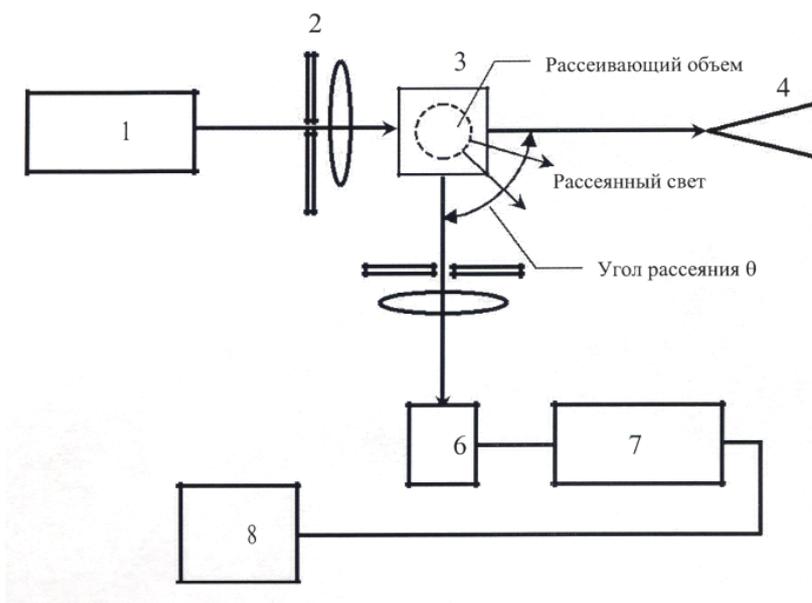


Рис.8. Схема прибора, реализующего метод динамического рассеяния света (фотонно-корреляционной спектроскопии) (ДРС)

1 – источник лазерного излучения; 2 – формирующая оптическая система; 3 – измерительная ячейка с ансамблем исследуемых наночастиц; 4 – оптическая ловушка; 5 – собирающая оптическая система; 6 – фотоприемное устройство; 7 – электронный блок обработки сигнала с коррелятором; 8 – компьютер

При допущении того, что исследуемые частицы не взаимодействуют между собой и рассеяние света является однократным, корреляционная функция может быть представлена в виде [35]:

$$G(\tau) = A + (\sum_i B_i e^{-\Gamma_i \tau})^2, \quad (11)$$

где $B_i \cong \beta_i N_i E_0^2 = \langle I_i \rangle$ – средняя интенсивность света, рассеянная частицами одного типа, а A – так называемая базовая линия.

Существует несколько общих методов обработки данных, позволяющих извлечь как можно больше информации при анализе данных ДРС в случае полидисперсного распределения частиц по размерам [39].

В работе [40] были показаны результаты, полученные для трёх различных по размеру латексных монодисперсных образцов в различных сочетаниях. В работе [41] в основе алгоритма обработки лежит использование дополнительных данных на основе статического рассеяния света под несколькими углами. Необходимо отметить, что задача по повышению разрешающей способности метода ДРС является очень актуальной.

Методом ДРС определяется так называемый гидродинамический диаметр частицы - диаметр сферической частицы известной плотности, имеющей ту же скорость смещения относительно жидкой среды под воздействием той же силы, какую испытывает измеряемая частица.

Приборы, реализующие этот метод измерения, выпускаются фирмами Malvern (Великобритания), Fritsch (Германия), Horiba (Япония), Brookhaven (США) и др.

2. Развитие парка средств измерений и средств метрологического обеспечения

По мере развития известных и создания новых методов и средств измерений параметров аэрозолей изменялись требования к средствам их метрологического обеспечения. Ранее, до 90-х годов XX столетия, в соответствии с распределением функций между министерствами и ведомствами, Госстандарт СССР, как правило, разрабатывал средства высшего звена системы метрологического обеспечения измерений: государственные первичные, специальные и вторичные эталоны по заказам министерств и ведомств. Разработка и выпуск средств измерений и эталонов для их поверки выполнялись как предприятиями и метрологическими службами министерств, входящих в ВПК, так и общегражданскими. В ряде случаев, для реализации решений директивных органов, разработка и выпуск малых серий приборов со средствами их метрологического обеспечения проводились институтами и предприятиями Госстандарта.

Анализ парка средств измерений параметров аэрозолей и дисперсных систем показывает, что из 11 типов, внесенных в Госреестр до 1991 года, предназначены:

два типа - для измерения концентраций аэрозолей и контроля запыленности воздуха при производстве полупроводниковых приборов и микросхем,

четыре типа - для определения количества частиц, взвешенных в суспензиях и дисперсного состава суспензий, исследований дисперсного состава суспензий в научно-исследовательских и производственных лабораториях, измерений дисперсного состава гомогенизированных продуктов детского питания или определения дисперсного состава частиц, взвешенных в различных жидкостях;

два типа - для измерения таких параметров порошков, как удельная поверхность порошков и условная чувствительность магнитных порошков и суспензий;

два типа - для измерения дымности газов дизельных двигателей,

один тип - для измерения влажности проб нефти.

Почти во всех приборах (в 8 типах) использовались оптические методы измерений. Очевидно, что такого количества типов средств измерений явно недостаточно для активно развивающихся отраслей промышленности.

В развитых промышленных странах в 90-е годы серийно выпускались десятки типов приборов, измеряющих дисперсные характеристики аэрозолей. В это время в России, к сожалению, несмотря на большое число разработок, измерительные средства промышленно выпускались или устаревших типов, или мелкосерийно. Тенденции развития средств измерения параметров аэрозолей требовали создания дешевых, портативных, многофункциональных приборов, позволяющих измерять как дисперсные характеристики (функцию распределения частиц по размерам), так и счетную, объемную, массовую концентрацию частиц аэрозоля. Внедрение микроконтроллеров, микросхем типа rail-to-rail позволяло сделать эти измерительные средства к тому же автономными, что могло бы существенно расширить область применения таких измерительных средств. Актуальным являлся вопрос об улучшении метрологических характеристик средств измерений, что требовало единого подхода к проведению поверки и калибровки средств измерений: поверка и калибровка должны были проводиться с помощью сред, по возможности, максимально приближенных по дисперсному составу, концентрации, физико-химическим свойствам к существующим на практике.

Развитие средств метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, порошков и взвесей должно было обеспечивать разработку новых типов средств измерений, необходимых для развития практически всех отраслей науки и техники и должно было опережать создание новых СИ.

Однако развитие средств метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, порошков и взвесей происходило существенно сложнее и имеет свою продолжительную и непростую историю.

Вопросы метрологического обеспечения измерений параметров аэрозолей до 1991 года в стране вели две метрологических организации: НПО «ВНИИФТРИ» и НПО «ИСАРИ» в Тбилиси. На НПО «ИСАРИ» были возложены вопросы метрологического обеспечения физико-химических измерений в жидкостях и газах, метрологию нерадиоактивных газов и газовых смесей вел НПО «ВНИИМ», а на НПО «ВНИИФТРИ» были возложены вопросы метрологического обеспечения измерений параметров радиоактивных аэрозолей и газов.

Методы и средства контроля параметров радиоактивных аэродисперсных систем начали активно развиваться в атомной промышленности в 50 – 60

годы 20-го столетия. Радиоактивные аэрозоли как естественного, содержащие дочерние продукты распада радона и торона, так и искусственного происхождения, содержащиеся в воздухе рабочих зон предприятий атомной промышленности и энергетики, являются одним из специфических состояний радиоактивного вещества. Эта специфика радиоактивных аэрозолей не позволяла существовавшими методами и средствами осуществить метрологическое обеспечение измерений характеристик радиоактивных аэрозолей. Единственный способ обеспечить достоверность и единообразие измерений удельной активности аэрозолей с целью передачи размера этой единицы рабочим средствам измерений - аэрозольным радиометрам - заключался в создании государственного специального эталона. Работы в области метрологии радиоактивных аэродисперсных сред начались в стране в 60-е годы во ВНИИФТРИ. Конечной целью являлось обеспечение единства измерений их параметров и создание Государственного первичного эталона параметров радиоактивных аэрозолей. Аналогов такого эталона не было ни в стране, ни за рубежом. Разработанный спектрометрический метод измерения дочерних продуктов распада радона был основополагающим при создании государственного эталона, устанавливал единообразие и обеспечивал необходимую точность измерений радиоактивных аэрозолей. Почти все новые разработки отечественной аэрозольной аппаратуры проходили испытания во ВНИИФТРИ. Работы велись совместно с ведущими научно-исследовательскими организациями страны, санитарно-эпидемиологическими станциями и метрологическими лабораториями на предприятиях горнорудной промышленности.

Созданный комплекс установок позволял воспроизводить и передавать единицу объемной активности как естественных, так и искусственных аэрозолей, в него входили как аппаратура для воспроизведения основных единиц радиоактивности аэрозолей, так и средства по воспроизведению и измерению влияющих величин: счетной концентрации и дисперсного состава, а также электрического заряда аэрозолей и аэроионов.

В 1973 г. комплекс установок для воспроизведения и передачи единиц объемной активности как естественных, так и искусственных аэрозолей, был утвержден в качестве Государственного специального эталона единицы объемной активности радиоактивных аэрозолей ГЭТ 39-73. В его состав входила установка для воспроизведения и измерения счетной концентрации и дисперсного состава ГЭРА-06. Для аэрозолей искусственного происхождения СКО воспроизведения заданного значения объемной активности аэрозолей не превышало 5% в диапазоне $7 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^3$ Бк/м³.

В середине восьмидесятых годов прошлого столетия существенно возрастают потребности страны в измерительной аппаратуре

нерадиоактивных аэрозолей, так как интерес к горнорудной тематике снизился в связи с уменьшением темпов добычи ядерного сырья, резко возросло число публикаций, посвящённых проблемам экологии, загрязнённости воздушной среды, защите человека от вредного воздействия продуктов промышленного производства. В 1978 г. Госэталон ГЭТ 39-73 был переутвержден в качестве ГЭТ 39-78, в состав которого уже входили средства по воспроизведению и измерению полярной объемной плотности электрического заряда аэрозолей и аэроионов (установка ГЭРА-05).

С 1977 года счетчики аэрозольных частиц типа АЗ-2М, АЗ-4 и АЗ-5 поверялись по образцовым приборам, отобранным из приборов этих же типов и аттестованным по правилам независимой метрологической аттестации, в соответствии МИ 96-76. Ни точностные характеристики, ни диапазоны измеряемых размеров и счетной концентрации частиц в это время уже не могли удовлетворять пользователей аппаратуры.

Более того, совмещение генераторов и измерительной аппаратуры обоих типов аэрозолей в одном измерительном комплексе ГЭТ 39-78 хотя и предоставляло возможности проведения исследований и государственных испытаний аэрозольной аппаратуры, но было достаточно сложным и существенно повышало стоимость ее обслуживания, т.к. была велика вероятность радиоактивного загрязнения аппаратуры для измерения параметров неактивных аэрозолей. Поэтому в 1985 году установки ГЭРА-05 и ГЭРА-06 были выведены из состава ГЭТ 39-78, как вспомогательные, а без аппаратуры ГЭТ 39-78 они не могли выполнять свои функции.

Вопрос о необходимости решения проблемы метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров неактивных аэрозолей путем создания отдельной системы был впервые поставлен автором во ВНИИФТРИ в 1987 году[42, 44]. Предложения ВНИИФТРИ о создании такой системы метрологического обеспечения измерений параметров дисперсных систем обсуждались и были поддержаны на Научно-техническом совете по аэрозолям при ГНТК СССР, на V Всесоюзной конференции "Аэрозоли и их применение в народном хозяйстве" [42].

Проблема заключалась в том, что, с одной стороны, в это время исследования параметров аэрозолей (как радиоактивных, так и нерадиоактивных) начинают занимать одно из ведущих мест в планах исследований научных лабораторий страны и появляется новая аппаратура для измерений параметров аэрозолей. Для ряда отраслей промышленности, например, электронной и радиотехнической, вопрос контроля чистоты производственных помещений становится ключевым, поскольку именно в промышленных технологических средах этих отраслей допустимая счетная концентрация частиц, размер которых сопоставим с характерными размерами топологических элементов микросхем, определяет выпуск

годных изделий, технический уровень и рентабельность предприятия в целом [43].

С другой стороны, в стране в это время не выпускаются серийно средства измерений параметров аэрозолей, аппаратура для измерений этих параметров ввозится из-за рубежа в единичных экземплярах или разрабатывается в качестве экспериментальной, зачастую в макетном исполнении. Метрологическое обеспечение выпуска такой аппаратуры выполняется на уровне аттестации нестандартизованных средств измерений и единичных экземпляров, хотя некоторые приборы выпускаются малыми сериями по отраслевым стандартам или ТУ. Так, до 1991 года в Государственный реестр были внесены только 11 типов СИ параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей, реализующих различные методы измерений.

На практике же применялось большое количество импортных приборов, не внесенных в Госреестр СИ, отсутствовали методы и средства метрологического обеспечения средств измерений параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей, а возможность выпуска отечественной аппаратуры нужно было метрологически обеспечить. В связи с введением в действие закона о контроле за загрязнением атмосферы возросла потребность в создании и совершенствовании средств измерений параметров аэрозолей, важных для физических исследований атмосферы в гидрометеорологии и экологии, для охраны окружающей среды, метрологическое обеспечение этих измерений стало особенно важным.

Кроме того, как уже отмечалось, существовал ряд других факторов, также стимулирующих создание средств метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей: необходимость экономии топливно-энергетических ресурсов, сырья, материалов и повышения эффективности ряда химико-технологических и агропромышленных процессов, увеличение выпуска лекарственных и дезинфицирующих препаратов в аэрозольных формах и т.д. За рубежом стали бурно развиваться работы по созданию «чистых помещений», необходимых для производства элементов современной микроэлектроники и фармпроизводств [43].

Актуальность создания системы метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей не вызывала сомнения, а трудность её создания обострялась ещё и следующим:

- в условиях экономического кризиса борьба за выживание предприятий и отраслей промышленности требовала повышения технологической культуры, создания особо чистых производственных помещений с постоянным контролем в них уровня запылённости атмосферы и газов методами и средствами, признанными на международном уровне,

- Тбилисский метрологический институт (НПО «ИСАРИ») и завод «Тбилприбор», на которых базировалась разработка и выпуск аппаратуры для физико-химических измерений, вышли из системы метрологического обеспечения страны в связи с распадом Советского Союза,

- в разных отраслях науки и техники существовали не согласующиеся между собой нормативные документы,

- по метрологии аэрозолей, гидрозолей и взвесей в литературе не было единообразия в терминах и определениях.

Между тем, начиная с 1990-х гг. возросло количество публикаций по измерению параметров аэрозолей, жидкостей, взвесей [12, 13, 26, 33-36, 47 и др.].

Перед ВНИИФТРИ, имевшим опыт работ с радиоактивными аэрозолями, Госстандартом была поставлена задача, конечной целью которой было создание системы метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей. Эта задача входила составной частью более общей, сформулированной в решении Коллегии Госстандарта: восполнить потери в системе метрологического обеспечения страны, связанные с распадом Советского Союза. В результате её решения в области физико-химических измерений взамен Государственного специального первичного эталона проводимости электролитов (ГЭТ 132-81) и Государственного первичного эталона единицы рН (ГЭТ 54-79), оказавшихся в Грузии после распада СССР, в России, во ВНИИФТРИ, были созданы ГПЭ проводимости жидкостей (ГЭТ 132-99) и ГПЭ шкалы рН (ГЭТ 54-98), усовершенствованный и утвержденный позднее как ГЭТ 54-2010. В 2007 году здесь была закончена разработка и был утвержден ГЭТ 171-2007 - Государственный первичный эталон показателей активности рХ ионов в водных растворах, затем усовершенствованный и переутвержденный в 2011 году как ГЭТ 171-2011 [45, 46].

Создание же системы метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей, ранее выполнявшееся НПО «ИСАРИ», оказалось достаточно трудной задачей.

В 1987 г. под руководством автора и д.т.н. Г.Д. Петрова во ВНИИФТРИ была выполнена разработка технических предложений по метрологическому обеспечению измерения параметров дисперсных систем и создания эталонной аппаратуры [44].

Для достижения поставленной цели – создания этой системы обеспечения единства и достоверности измерений параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей предлагалось разработать программу создания такой системы, изыскать средства для реализации и реализовать её.

Программа должна была предусматривать:

- проведение комплекса исследований метрологических характеристик аэрозолей, гидрозолей и взвесей, включая анализ требований различных потребителей к этим характеристикам, исследование методов и средств измерений дисперсных параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей, методов и средств воспроизведения заданных параметров дисперсного состава и концентрации;

- проведение комплекса организационно-технических мероприятий, включающих разработку предложений по составу системы метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей, построению ГПС;

- разработку и создание комплекса методов и технических средств, надёжно воспроизводящих гетерогенные среды с заданными параметрами дисперсного состава и концентрации, измеряющих эти параметры и передающих размер параметра рабочим средствам измерений с наименьшей достижимой погрешностью;

- обеспечение разработки и внесения в Госреестр и внедрение в практику рабочих эталонов и СИ;

- разработку методик, стандартов и других нормативных документов.

Всю программу работ по созданию метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей, в условиях смены экономической системы, изменения структуры промышленного производства, изменения законодательства и государственного регулирования всей системы метрологического обеспечения в стране и явно недостаточного финансирования, было невозможно выполнить в короткие сроки. Наиболее целесообразным представлялось поэтапное построение системы обеспечения единства измерений дисперсных параметров аэрозолей, гидрозолей, взвесей и порошкообразных материалов, которое должно, по мере развития, учитывать опыт метрологических исследований как в стране, так и за рубежом, метрологически обеспечивать увеличение парка средств измерений, происходящее в течение времени создания системы.

Задачу нужно было решать, параллельно решая следующие составные части:

создание, внесение в Госреестр и внедрение в измерительную практику средств измерений параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей, необходимых развивающимся отраслям и технологиям, и прежде всего технологиям чистых производств;

разработку и введение нормативных документов на уровне ГОСТ на методы и средства аттестации и мониторинга чистых помещений;

проведение исследований методов и средств измерений и воспроизведения дисперсных параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей;

создание средств и методик измерения и воспроизведения заданных параметров состава и концентрации аэрозолей, гидрозолей и взвесей;

поэтапное создание - от поверочной установки до ГЭТ – аппаратуры для проверки и испытаний средств измерений;

создание ГПС на измерения параметров аэрозолей, гидрозолей и взвесей.

Работы по созданию системы ОЕИ дисперсных параметров гетерогенных сред были начаты в 1986 г.

В рамках решения составных частей поставленной задачи во ВНИИФТРИ в начале 90-х годов был разработан целый ряд уникальных средств измерений, таких как малоугловой измеритель дисперсности МИД-5, счетчики частиц аэрозолей ИЗ-2, «Монитор-93Б» и «Монитор-5», автономный измеритель параметров пылевых потоков «Щуп-3», система мониторинга параметров чистых помещений «Монитор-С» и др. [47, 48]. Все разработанные во ВНИИФТРИ счетчики и анализаторы были внесены в Госреестр, прошли апробацию на ряде предприятий и затем нашли применение в различных отраслях промышленности и науки России.

Примеры приборов, прошедших в период 1991-2000 гг. испытания с целью утверждения типа и внесенных в Государственный реестр средств измерений, приведены в таблице. Кроме разработок ВНИИФТРИ, за этот период были проведены испытания в целях утверждения типа ряда импортных и отечественных приборов других разработчиков.

Таблица

Перечень средств измерений дисперсных параметров аэрозолей, порошков и взвесей, внесенных в Госреестр СИ в период 1991-2000 гг.

14022-94	Дымомеры переносные	СМОГ-1 ИБЯЛ.413 314 .001 ТУ-93	Для инспекционного контроля дымности отработавших газов дизельных двигателей автомобилей с целью оценки качества работы их системы выпуска, питания топливом и смазки. Диапазоны измерения: по шкале показателя ослабления светового потока от 0 до 10 м ⁻¹ , по шкале затемнения от 0 до 100 % .МПИ-1ГОД	ПО "Аналит-прибор", Смоленск. Сертификат до 01.07.1999
----------	---------------------	---	--	--

Продолжение таблицы

14023-94	Измерители дымности отработавших газов	МЕТА-01 МП M006.00.0 0.0 0.00 ТУ	Для измерения дымности отработавших газов автомобильных, тракторных и тепловозных дизельных двигателей, а также других видов оборудования, оснащенного дизельными двигателями, при выпуске, эксплуатации и после ремонта. Диапазон измерения: в единицах коэффициента поглощения, m^{-1} от 0 до 9,95, в единицах непрозрачности, % от 0 до 100. МПИ - 1 год	СП "ФАЛКО", г. Москва. Сертификат до 01.07.1999 АО "ИНКРАМ", Москва
14207-94	Приборы для определения дисперсного состава порошков	ЭИП-11Т ТУ 4215- 11013320- 84	Для измерения дисперсного состава тонкоизмельченных порошкообразных материалов в диапазоне размеров частиц от 0,5 до доли объемной (массовой) доли каждой фракции от 0 до 100%. МПИ-1 год	НПТ "Инвест- Ценаприс Лтд.", Тольятти
15544-96	Анализаторы частиц	Микро- сайзер С201.001 ТУ	Для измерения распределения частиц по размерам в суспензиях. Диапазон измерения весовых долей частиц от 0 до 100 %. МПИ -1 год	Фирма "VA Instruments", С.-Петербург.
17126-98	Малоугловой измеритель дисперсности	МИД-5	Для измерения значений функции распределения частиц по размерам в аэрозолях, суспензиях и порошкообразных материалах. МПИ – 1 год	ГП «ВНИИФТРИ» АОЗТ «Мера- 6Т», Менделеево
18873-99	Аспиратор пылепроб-отборник	ПП-2	Для измерений объема прокаченного воздуха и отбора аэрозольной пробы на фильтр	ИПКОН РАН, Москва
19070-99	Измеритель концентрации аэрозолей радиоизотоп-ный	ИКАР- ФБ-01	Для определения массовой концентрации пыли в воздухе рабочей зоны при гигиенической оценке условий труда в соответствии с МУ 4436-87	ИПКОН РАН, Москва
19350-00	Измеритель запыленности автоматический	ИЗ-2	Для измерения значений функции распределения частиц по размерам, объемной (массовой) и счетной концентрации. МПИ – 1 год	АОЗТ «Мера- 6Т», Менделеево
19496-00	Измеритель массовой концентрации пыли	ТМ- ДАТА	Для определения массовой концентрации пыли в воздухе рабочей зоны угольных шахт	Helmut HUND, Германия

Продолжение таблицы

200065-00	Анализатор пыли	SM-200	Для определения массовой концентрации пыли в атмосферном воздухе	OP SIS, Швеция
20199-00	Спектрометр аэрозольный лазерный	ЛАС-007	Для измерения счетной концентрации аэрозолей и мониторинга чистых помещений классов P5-P8 по ГОСТ 50766-95	ФГУП "НИФХИ им. Л.Я.Карпова", Москва
20200-00	Спектрометры аэрозольные лазерные	ЛАС-П	Для измерения счетной концентрации аэрозолей и мониторинга чистых помещений классов P5-P8 по ГОСТ 50766-95	ФГУП "НИФХИ им. Л.Я.Карпова", Москва
23507-02	Счетчики оптико-электронные аэрозольные	ОЭАС-05	Для измерений счетной концентрации частиц аэрозоля (запыленности) в воздухе и неагрессивных газах, в помещениях и зонах с нормированным содержанием частиц	ФГУП "НИФХИ им. Л.Я.Карпова", Москва
25085-03	Счетчик аэрозольных частиц	Монитор-МК-93Б	Для измерения счетной концентрации аэрозолей и мониторинга чистых помещений классов P5-P8 по ГОСТ 50766-95	ГП «ВНИИФТРИ», Менделеево
26918-04	Счетчик аэрозольных частиц	A3-10	Для измерения счетной концентрации аэрозолей и мониторинга чистых помещений классов P5-P8 по ГОСТ 50766-95	НПО «ЭКОТЕХ», Москва
27106-04	Измеритель концентрации аэрозолей	ИКАР-МИНИ-2	Для измерения массовой концентрации пыли в воздухе рабочей зоны при гигиенической оценке условий труда в соответствии с МУ 4436-87	ООО «СИГМА», Москва,
	Счетчик аэрозольных частиц	Монитор-05	Для измерения счетной концентрации аэрозолей и мониторинга чистых помещений классов P5-P8 по ГОСТ 50766-95	ГП «ВНИИФТРИ», Менделеево

Опираясь на эти разработки, было подготовлено техническое предложение по эталонному комплексу аппаратуры, состоящее в следующем.

Поскольку условно можно было выделить два диапазона измерений счётной концентрации: $1-10^5$ частиц/л с размерами 0,1-5 мкм и $10^6 - 10^9$ частиц/л с размерами 0,5 – 100 мкм, а выпускаемые промышленностью и разрабатываемые приборы для измерения концентрации аэрозолей могли перекрыть оба диапазона.

Следовало учитывать, что первый диапазон востребован, в основном, при измерениях запылённости чистых производственных помещений $1-10^5$ частиц в литре с размерами $0,1 - 5$ мкм, а второй - при измерениях запылённости в промышленных выбросах, где размеры частиц варьировались в диапазоне $0,5 - 100$ мкм, и счётных концентрациях – в интервале $10^6 - 10^9$ частиц в литре, при этом требовалось только измерять также массовую концентрацию аэрозолей в диапазоне $10^{-3} - 10$ мг/л, в газоходах промышленных установок до 100 мг/л, предлагалось разработать комплекс методов и средств, которые надёжно воспроизводят аэрозоль в указанных диапазонах дисперсного состава и концентрации, измеряют эти параметры и передают размер параметра рабочим средствам измерений с наименьшей достижимой погрешностью.

Исходя из изложенного, представлялось целесообразным следующее построение поверочной схемы: воспроизведение дисперсного состава, счётной и массовой концентрации аэрозоля проводить в одной или нескольких камерах комплекса установок высшей точности (КУВТ), оснащённых эталонными генераторами аэрозолей и комплектом эталонных средств измерений, обеспечивающих надёжное и устойчивое воспроизведение и измерение с высшей точностью параметров аэрозоля, генерируемого в различных аэродинамических режимах[47].

В качестве стандартного аэрозоля в камерах КУВТ представлялось целесообразным выбрать аэрозоль известного состава с хорошо известной функцией распределения частиц по размерам, например, логарифмически-нормальной функцией, в то же время в отраслевых ветвях схем могли использоваться аэрозоли с другими функциями распределения частиц по размерам. Так, для калибровки фотоэлектрических счётчиков, применяемых для контроля запылённости чистых помещений, предлагалось использовать монодисперсные аэрозоли, а также многокомпонентные системы. (В японском стандарте JIS Z 8901–1984 на пыли и аэрозоли для промышленного контроля задается 17 классов стандартных аэрозолей).

Было предложено, чтобы сам комплекс установок высшей точности состоял из нескольких камер, в каждой из которых воспроизводился бы один из поддиапазонов. Так, по предварительным расчётам, одна камера должна работать с учетом опыта предприятий электронной промышленности - в поддиапазоне концентраций $10^3 - 10^7$ частиц размерами $0,1-10$ мкм в литре воздуха;

вторая - в поддиапазоне концентраций $1-10^3$ частиц размерами $0,01-1$ мкм,

третья - с учетом опыта работы на стендах институтов ИПКОН РАН, ИГД им. акад. А.А.Скочинского, МакНИИУголь в поддиапазоне счётных

концентраций 10^5 – 10^8 и массовых 0,1–10 мг/л частиц размерами 1 – 100 мкм.

Камеры могли отличаться режимами воздушных потоков: однонаправленными и неоднаправленными. Скорость потока в них могла быть как постоянной, так и меняющейся в диапазонах, приближенных к скоростям пробоотбора при измерениях.

Кроме того, вне указанных диапазонов и для специальных измерений, например, концентраций аэрозолей конкретного состава, таких, например, как цемент или мел, могли быть использованы образцовые камеры, аттестованные с помощью образцовых измерителей и генераторов, и «привязанные» в перекрывающихся частях поддиапазонов к КУВТ. Три основные камеры КУВТ в перекрывающихся частях поддиапазонов также должны быть согласованы по метрологическим характеристикам.

В связи с использованием различных методов измерений дисперсности и концентрации аэрозолей в метрологической практике сведение показаний различных типов измерителей к показаниям исходных, используемых в КУВТ, и стандартному аэрозолю предлагалось проводить путем градуировки образцовых измерителей в камерах КУВТ.

Для измерителей счётной концентрации передача параметров «счётная концентрация» и «размер частицы» предлагалась путём сличения показаний групповой меры, используемой в эталонной установке 1 разряда УСУ с показаниями эталонных измерителей КУВТ. Сличение эталонных измерителей II разряда УСПП должно проводиться на установке УСУ, поверка РСИ - на условиях УСПП. Установки типа УСПП предлагалось также изготовить малой партией для отраслевых поверочных лабораторий и лабораторий региональных центров госнадзора.

Измерения дисперсного состава и массовой концентрации аэрозолей в КУВТ должны были базироваться на методах, позволяющих проверить их наиболее точно, например, методами микроскопии, включая электронную [50], методами седиментации, а также методами светорассеяния [9, 15] и весовыми [6, 8, 51]. При аттестации КУВТ предполагалось использовать для части диапазона седиментационный метод осаждения с последующим анализом осаждённых частиц.

Поскольку весовой метод измерения массы частиц позволяет измерять массовую концентрацию аэрозолей в диапазоне 0,1–10 г/м³ с погрешностью 10–15 %, при применении стандартных аэрозолей с одновременным анализом их дисперсного состава с помощью малоуглового метода и использованием электронного микроскопа погрешность измерений камеры КУВТ предполагалось уменьшить до 8 – 10 %.

В качестве эталонного измерителя дисперсного состава ОИДС предлагалось использовать измеритель типа МИД-1М, отобранный из серии

выпускаемых ВНИИФТРИ и аттестованный с помощью исходных измерителей в камере КУВТ. В диапазоне размеров частиц 1 – 100 мкм погрешность определения средних значений размера и дисперсии не должна была превышать 10 %.

С помощью ОИДС предлагалось поверять эталонные генераторы аэрозолей, в качестве которых можно использовать специально отобранные генераторы типа АГ-1 из серийно выпускаемых Выборгским приборостроительным заводом, а также аттестовывать другие генераторы, работающие вне диапазона, перекрываемого АГ-1. Предполагалось, что ОИДС может служить также для градуировки эталонных мер дисперсного состава, которые могут быть использованы для поверки рабочих приборов типа МИД-1М, а градуировка этих приборов по параметру «счётная концентрация» проводится с помощью эталонных генераторов.

В качестве эталонных измерителей массовой концентрации предполагалось использовать пьезоэлектрические измерители, градуировка которых должна проводиться в камере КУВТ с использованием стандартных аэрозолей. Как уже было отмечено, пьезоэлектрические измерители позволяют измерять массовую концентрацию аэрозолей с размерами частиц от 0,01 до 10 мкм в диапазоне 0,01 – 10 мг/м³ [51]. Такими измерителями с использованием ОИДС, а при необходимости при больших или малых концентрациях образцовыми оптическими и радиационными измерителями массовой концентрации, можно проводить аттестацию эталонных аэрозольных камер. В таких камерах с помощью эталонных генераторов можно проводить поверку пьезоэлектрических и других весовых СИ, а также градуировку СИ массовой концентрации различных типов по стандартным образцам материалов, например, образцам угольной пыли из различных шахт, образцам талька, кварцевой пыли и т.д.

Эталонные СИ массовой концентрации для больших и малых концентраций предлагалось выполнить в виде измерителей ослабления радиоактивного и оптического излучения. В этих измерителях в качестве эталонной меры, служащей для передачи коэффициента ослабления СИ, служат эквиваленты массы, они же используются для поверки СИ.

Особо следует остановиться на требованиях к камерам, входящим в КУВТ. Основным требованием к КУВТ является достаточно большое время жизни аэрозольного образования, кроме того, создаваемый аэрозольный ансамбль должен быть статистически однороден, а число частиц должно быть достаточным для получения малых случайных погрешностей при обработке результатов измерений. Эти требования могут быть удовлетворены при технологически допустимых объёмах камеры и быстродействию аппаратуры только для достаточно мелких частиц. Так, для частиц размерами $r=1$ мкм ($d=2$) время осаждения τ с высоты $h=2$ м по

оценкам составляет $\tau=4,3$ часа, частицы же размерами $d=10$ мкм оседают за время $\tau=11$ мин. Существенно, что частицы размерами $d\geq 1,0$ мкм составляют по массе основную часть промышленных выбросов предприятий теплоэнергетики, работающих с достаточно большими скоростями аэрозольных потоков. При существенно меньших скоростях потока должны работать приборы, контролирующие запылённость чистых производственных помещений и регистрирующие частицы с размерами $d\leq 5$ мкм. Поэтому камера должна предусматривать создание стационарных аэрозольных потоков на измерительном участке с создаваемой и контролируемой функцией распределения числа частиц по размерам. Кроме того, специальные меры необходимы для ламинаризации потоков, снятия электрических зарядов, ликвидации «застойных» зон, многократного фильтрования воздуха и др. Конструкция камер должна была обеспечивать возможность сличения показаний различных типов измерителей: оптических, радиоизотопных, аэродинамических, пьезоэлектрических и т.д. Исходя из вышеизложенного, были разработаны следующие требования к конструкции:

1. Форма камеры – вертикальная цилиндрическая с объёмом $V=50$ м³ с горизонтально расположенным измерительным участком аэродинамической системы, позволяющей создавать аэрозольные потоки со скоростями до 10 м/с при нормальных условиях.

2. В верхней части камеры должен устанавливаться блок аэрозольных генераторов, позволяющий создавать в объёме камеры аэрозольные образования из стандартных аэрозолей.

3. Аэродинамическая система должна обеспечивать смену и (или) очистку рабочего объёма.

4. В корпусе камеры должны быть предусмотрены иллюминаторы для наблюдения и оптических измерений, необходимы места внутри камеры для установки приборов на нескольких уровнях по высоте и в измерительном участке аэродинамической системы.

5. Камера должна быть удобна в эксплуатации, а также при обслуживании установленного измерительного оборудования, при переключении режимов работы.

6. Измерения должны быть автоматизированы, а результаты должны выводиться на ЭВМ.

На рис. 9 представлена схема аэрозольной камеры АК. Достаточно подробное описание её работы приведено в работе [46]. Предусматривалось, что после завершения цикла измерений очистка камеры АК могла производиться с помощью системы смыва и удаления осевших на стенки и дно камеры крупных частиц и удаления взвешенных частиц.

Все эти приборы, в сочетании с основанными на других принципах, предлагалось использовать при исследовании и аттестации КУВТ, а их дальнейшие модернизации, наряду с выпускаемыми другими предприятиями приборами, использовать в качестве образцовых и рабочих средств измерений в предложенной поверочной схеме, аттестовывать и поверять в дальнейшем на описанной установке.

Большая аэрозольная камера была сконструирована, основные её части были изготовлены на предприятии Ташкентский авиационный завод, но в связи с августовскими событиями 1991 г. таможенные органы Узбекистана запретили вывоз камеры с территории республики. К концу 1991 г. работа по созданию камеры была остановлена, а финансирование прекращено.

Министерства, ведомства и предприятия угольной, строительной промышленности, промышленности минеральных удобрений, охраны труда, ранее заинтересованные в создании эталона, боролись за собственное выживание и не могли выступать в качестве заказчиков изготовления комплекса КУВТ.

Министерства оборонной промышленности, поддерживавшие ранее разработку комплекса, с начала 90-х годов неоднократно реорганизовались и не могли инициировать новую разработку, четыре новых оборонных агентства были созданы лишь в 1999 г. Из них только Российское агентство систем управления развивало создание современной микроэлектроники, но метрологическое обеспечение оно разрабатывало только для своих нужд. Оно пошло по пути закупки высокоточных приборов как средств технологического контроля, но не закупало средств метрологического обеспечения.

Тем не менее, несмотря на ограниченность средств метрологических институтов, экономическую неустойчивость предприятий и промышленности в целом, проблема создания системы метрологического обеспечения измерений параметров аэрозолей, гидрозолей, порошков и взвесей требовала своего разрешения.

После предварительных обсуждений на ряде совещаний специалистов метрологических институтов Госстандарта, проходивших в середине 90-х годов, Техническим комитетом Госстандарта по физико-химическим измерениям ТК 1.18 было принято решение о создании не одного эталонного комплекса, как предлагалось ранее, а трех: Государственного эталона дисперсного состава и счетной концентрации аэрозолей, Государственного эталона массовой концентрации и Государственного эталона параметров аэроионного состава воздуха. Причем первый и третий из названных эталонов было решено создать во ВНИИФТРИ, а второй, получающий единицу массы от Государственного первичного эталона массы (сейчас это ГЭТ 3-2008), – во ВНИИМ.

С начала 90-х гг. в лабораториях ВНИИФТРИ с целью упорядочения работ по метрологическому обеспечению средств измерений параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов велись исследования по двум направлениям: разработка средств и методов измерений параметров аэрозолей, дисперсных и гетерогенных сред и разработка средств и методов измерений концентраций малых примесей для определения состава среды и идентификаций веществ спектральными методами.

В результате исследований был создан целый ряд новых разработок, в частности измерители дисперсного состава, счётчиков концентрации, принципиально нового типа приборов – дистанционных измерителей дисперсных параметров аэрозолей по их тепловому излучению.

Все эти приборы, в сочетании с приборами, основанными на других принципах, предполагались к использованию при исследовании и аттестации эталонной установки, а их дальнейшие модернизации, наряду с выпускаемыми другими предприятиями приборами, могли быть использованы в качестве эталонных и рабочих средств измерений в предложенной поверочной схеме [47]. Промышленный выпуск этих приборов не был налажен, они выпускались малыми партиями, что не позволяло удовлетворить спрос на них.

В условиях ограниченного финансирования метрологических институтов в 1997 г., с использованием опыта аттестации счетчиков частиц на установке ГЭРА-06, во ВНИИФТРИ была создана установка высшей точности УВТ 91-А-97 для воспроизведения единицы счетной концентрации и измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов, что позволило создать поверочную схему для счетчиков аэрозольных частиц [49].

Во ВНИИМ в 2003 году была создана установка высшей точности УВТ 105-А-2003, а с использованием опыта аттестации счетчиков частиц на установке ГЭРА-05 во ВНИИФТРИ была создана установка высшей точности для воспроизведения единицы и измерений полярной объемной плотности аэроионов УВТ 106-А-2004. Дальнейшей целью стало создание соответствующих государственных первичных эталонов. В разработанных установках практически были реализованы технические предложения по созданию эталонных камер комплекса КУВТ.

До создания и введения в строй установки УВТ 91-А-97 и Государственного первичного эталона единицы дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов приборы калибровались и поверялись в поверочных лабораториях России по самым различным методикам, либо калибровались представительствами фирм-изготовителей, аттестация аэрозольных приборов в стране проводилась по временным локальным схемам. Все это ставило вопросы о достоверности измерений и

необходимости сличений показаний приборов, основанных на существенно разных физических принципах. Такие сличения позволили бы выявить и затем исключить возможные систематические погрешности различных методов.

После утверждения созданной во ВНИИФТРИ установки УВТ 91-А-97 [52] она возглавила поверочную схему для счетчиков частиц МИ 2507-98 [49].

3. Создание эталонной базы России в области измерений параметров аэрозолей, гидрозолей, порошков и взвесей

Создание установок высшей точности, конечно, улучшило ситуацию с обеспечением единства измерений дисперсных параметров аэрозолей, но не решило задачи в полном объеме, поскольку поверочная схема не охватывала всех средств измерений, точностные характеристики были недостаточно высокими. Поэтому работы по созданию государственного первичного эталона в последующие годы были продолжены. В период с 1998 по 2003 гг. с использованием части аппаратуры УВТ 91-А-97 и опыта ее эксплуатации во ВНИИФТРИ был разработан *Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов (ГЭТ 163-2003)* [53], возглавивший соответствующую поверочную схему [54], утверждённый 26 июня 2003 г. постановлением Госстандарта России. Эталон предназначался для воспроизведения, хранения и передачи единиц размера частиц, счётной и объёмной (массовой) концентрации, значений функции распределения частиц по размерам в аэрозолях, взвесах и порошкообразных материалах. Характеристики эталона были определены для сферической модели частиц аэрозоля, взеси или порошкообразного материала.

В состав эталонного комплекса вошли: эталонный видеоизмеритель дисперсных параметров порошков и суспензий; эталонный универсальный измеритель дисперсных параметров аэрозолей, суспензий и порошкообразных материалов; эталонный счётчик частиц аэрозолей; набор порошкообразных материалов с известной плотностью. Данный комплекс аппаратуры позволял определять размеры частиц, счётную и объёмную (массовую) концентрации, значения функции распределения частиц по размерам в аэрозолях, взвесах и порошкообразных материалах в следующих диапазонах:

размеров частиц	0,5 – 1000 мкм,
счётной концентрации	$10^5 – 10^{12} \text{ м}^{-3}$,
объёмной (в 1 м^3) концентрации	0,5 – 5000 мм^3 ,

значений функции распределения частиц по размерам в интервале 0,5 – 1000 мкм.

Основным недостатком эталона ГЭТ 163–2003 являлось то, что нижняя граница измерения размеров частиц ограничивалась 0,5 мкм, что не отвечало возросшим требованиям. Поэтому с 2007 г. во ВНИИФТРИ проводились работы по совершенствованию эталона ГЭТ 163 – 2003 с целью расширения нижней границы диапазона измерений размеров частиц до 30 нм. Решение этой задачи позволяло проводить поверку, калибровку и испытания всего парка современных высокочувствительных приборов для измерения дисперсных параметров аэрозолей и взвесей.

Для измерения счетной концентрации аэрозольных частиц размером от 0,01 до 1 мкм в диапазоне концентраций от 100 до 10^8 см⁻³ в состав эталона была включена система анализа дифференциальной электрической подвижности TSI 3080, сепарация аэрозольных частиц размером от 0,01 до 1 мкм производится классификатором TSI 3081, счетчик ядер конденсации TSI 3010 используется для измерения счетной концентрации аэрозольных частиц размером от 0,01 до 3 мкм в диапазоне концентраций от 100 до 10^5 см⁻³, для измерения счетной концентрации аэрозольных частиц размером от 0,3 до 25 мкм в диапазоне концентраций от 100 до 10^6 м⁻³ включен лазерный счетчик аэрозольных частиц Lighthouse SOLAIR 1001+; для измерения в жидкости счетной концентрации частиц размером от 5 до 200 мкм в диапазоне концентраций от 100 до $4,8 \cdot 10^6$ см⁻³ введен счетчик частиц ПКЖ-904А.1; в состав эталона входит также измеритель дисперсных параметров аэрозолей, взвесей, порошкообразных материалов МИД-5, интерферометрический измеритель дисперсности, фоторегистрирующее устройство и микроскоп цифровой биологический Альтами БИО-3.

Для измерения параметров частиц в субмикронном и нанометровом диапазонах размеров в аэрозолях в состав эталона был 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 осуществлялась с помощью латексных сфер. Их генерация осуществлялась генератором НИАС Rousco Model 256 путём распыления водной взвеси латексных сфер с дальнейшим её осушением в аэродинамическом тракте прибора.

Передача единицы размера с использованием генератора НИАС Rousco Model 256 осуществлялась в диапазоне 498..1028 нм с помощью взвесей латексных сфер, измеренных на дифракционном измерителе дисперсности, входившем в состав ГЭТ 163-2003.

Эталон с новыми метрологическими характеристиками 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 [55].

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.

В качестве дополнительного и независимого метода измерений параметров частиц в аэрозолях и взвесах во ВНИИФТРИ был разработан предложенный Е.В. Лесниковым [55, 57] *интерферометрический измеритель дисперсности*, позволяющий измерять средний размер и концентрацию частиц. Метод основан на анализе измерений амплитудных и фазовых соотношений интерферограмм, полученных до и после введения частиц в рабочий объём интерферометра.

Этот метод также позволяет уточнять действительную и мнимую часть показателя преломления частиц аэрозоля или взвеси, что достаточно важно при измерении параметров наночастиц. Интерферометрический измеритель дисперсности был создан, аттестован и включен в состав эталонной аппаратуры.

Метрологические характеристики эталона были исследованы и подтверждены экспериментально, расчет точностных параметров был проведен в соответствии с ГОСТ 8.207-76 и РМГ – 43 – 2001.

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

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

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 %.

Неисключённая 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 %.

В связи с введением в эксплуатацию этого эталона была разработана новая Международная поверочная схема [56].

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.

В связи с всё более широким применением нанотехнологий в различных областях, таких как биология, медицина, энергетика, электроника, оптика и фотоника, всё более актуальной становилась задача измерения дисперсных параметров аэрозолей и взвесей нанометрового диапазона.

Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163-2003, возглавлявший государственную поверочную схему, воспроизводил размеры частиц в диапазоне 0,5-10 мкм. Поэтому одновременно с его усовершенствованием во ВНИИФТРИ были начаты работы по созданию Государственного вторичного эталона единиц дисперсных параметров взвесей, предназначенного для воспроизведения размера частиц взвесей в диапазоне концентрации 10^8 - 10^{14} см⁻³. В основу метода измерения размера наночастиц было положено динамическое рассеяние света (ДРС), являющееся первичным методом анализа параметров наночастиц в жидких средах. Такой эталон, ВЭТ 163-1-2010, был создан и утверждён в 2010 г. [56]. Применение этого эталона позволило расширить нижнюю границу измерения параметров частиц в жидкой среде вплоть до 10 нм и обеспечить поверку и калибровку средств измерений параметров частиц в нанометровом диапазоне.

По своим техническим и метрологическим характеристикам ***Государственный вторичный эталон единицы дисперсных параметров взвесей нанометрового диапазона ВЭТ 163-1-2010*** находится на современном уровне и соответствует государственной поверочной схеме.

Внедрение государственного вторичного эталона обеспечивает единство измерений при производстве нанопродукции на предприятиях электронной, фармацевтической и космической промышленности, а также развитие таких критических технологий, как «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.

Одновременно с разработкой ГЭТ 163–2003, с использованием результатов ранее проведенных исследований, во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева шли разработки ***Государственного первичного специального эталона единицы массовой концентрации частиц в аэродисперсных средах***, который был утвержден в 2003 г как ***ГПСЭ 164-2003***.

Как и предлагалось при разработке комплекса КУВТ, в основу функционирования ГПСЭ 164-2003 положен ряд физических методов (гравиметрический, радиоизотопный, дифракционный, метод оптической микроскопии), обеспечивающих воспроизведение и передачу единиц массовой концентрации частиц в аэродисперсных средах и размеров частиц.

Эталон воспроизводит единицу массовой концентрации аэрозолей с размерами частиц в диапазоне 0,5...1000 мкм в воздушных потоках со скоростью 0,1...40 м/с в диапазоне массовых концентраций - 0,15...1000 мг/м³. Относительное среднее квадратическое отклонение результата измерений 1,3...1,0 % при 10 независимых измерениях. Воспроизводится единица размеров частиц со средним квадратическим отклонением результата измерений 1,0 % при 5 независимых измерениях.

НСП 2% (отн.) при доверительной вероятности $P=0,99$ (для воспроизведения единицы массовой концентрации частиц) 1,0...0,1 % (отн.) при доверительной вероятности $P=0,99$ (для воспроизведения единицы размеров частиц)

Стандартная неопределенность по типу А - 1,3...1,0 % (отн.) при проведении 10 независимых измерений (для воспроизведения единицы массовой концентрации частиц), 1 % (отн.) при проведении 5 независимых измерений (для воспроизведения единицы размеров частиц).

Стандартная неопределенность по типу В - 0,94 % (отн.) (для воспроизведения единицы массовой концентрации частиц) 0,47 ... 0,047 % (отн.) (для воспроизведения единицы размеров частиц).

Суммарная стандартная неопределенность - 1,6...1,4 % (отн.) (для воспроизведения единицы массовой концентрации частиц), 1,44 ... 1,0 % (отн.) (для воспроизведения единицы размеров частиц).

Работу эталона обеспечивает комплекс измерительных средств, входящих в его состав:

- радиоизотопно-гравиметрический комплекс аппаратуры для измерения массовой концентрации аэрозолей в диапазоне 0,15-1000 мг/м³, включающий радиоизотопный измеритель массовой концентрации ДАСТ и компаратор массы UMX 5 D;

- комплекс аппаратуры для создания аэродисперсных сред с размером частиц в диапазоне 0,5-1000 мкм со скоростью воздушного потока в диапазоне 0,1-40 м/с, включающий оптический микроскоп МКТФ-1 с оптической телевизионной системой ОТС-1200, меры сравнения длины; универсальный измеритель дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов Микросайзер; набор стандартных образцов гранулометрического состава и измерители скорости потока – трубка пневмометрическая и аэродинамическая труба АДСП-60/90.

Эталон ГПСЭ 164-2003 вместе с ГЭТ 163-2010 входят в единую поверочную схему [57].

Важным событием в решении метрологических проблем измерений параметров среды обитания человека стало утверждение Государственного первичного эталона единиц объёмной плотности электрического заряда ионизированного воздуха и счётной концентрации аэроионов (ГЭТ 177-10). Подробное описание эталона дано в [58]. Введение в строй этого эталона стало своеобразным подведением итогов многолетних исследований, ведущихся во ВНИИФТРИ с 1973г., в области метрологического обеспечения измерений дисперсных и электрических параметров аэрозолей.

Заключение

Выше приведены лишь некоторые результаты исследований в области измерений параметров среды обитания человека, которые в последнее время ведутся интенсивно в метрологических институтах.

Описанный комплекс работ по созданию, введению в строй и усовершенствованию высшего звена поверочной схемы обеспечил решение современных практических задач поддержания единства измерений в таких областях развития российской экономики, как ракетно-космическая промышленность, авиастроение, энергетика, электронная и радиоэлектронная промышленность, двигателестроение, оборона и безопасность, экология, фармацевтическая промышленность, металлургическая и добывающая промышленность, нефть и газ, химическая и пищевая промышленность. Поскольку актуальность проблемы создания системы обеспечения единства измерений параметров аэрозолей стала особенно очевидной в условиях вхождения в ВТО и устранения торговых барьеров в рамках ЕврАзЭС, то для её решения во ВНИИФТРИ разработаны новые или адаптированы разработанные ранее методы испытаний и поверки приборов. Так, за последний период времени, начиная с 2003 года, во ВНИИФТРИ и ВНИИМ проведены испытания в целях утверждения типа более 150 средств измерений параметров аэрозолей, гидрозолой, порошков и взвесей, их парк вырос до нескольких десятков тысяч единиц. Задача гармонизации национальных стандартов с международными в области технологии чистых помещений и мониторинга чистоты остро встала с момента становления этих технологий в России. В результате активного сотрудничества ВНИИФТРИ с техническим комитетом ИСО ТК209, ведущими специалистами отечественных отраслей промышленности при активном участии ВНИИФТРИ был разработан соответствующий требованиям ИСО первый отечественный стандарт на чистые помещения

[58]. Он был утверждён Госстандартом с опережением стандарта ИСО почти на пять лет, что существенно способствовало развитию современных отечественных технологий чистых производств. В последние годы ВНИИФТРИ аттестовал несколько десятков методик измерений, разработал и представил на утверждение Росстандарта более десятка стандартов в области измерений параметров аэрозолей, гармонизированных со стандартами ИСО и МЭК [16, 21, 22, 37, 60 и др.].

В создание всей системы метрологического обеспечения измерений дисперсных параметров аэрозолей и взвесей внесли большой вклад сотрудники ВНИИФТРИ, которых по праву можно считать соавторами настоящей статьи, и среди которых особо следует отметить: Г.Д. Петрова, О.В. Карпова, Е.В. Лесникова, С.В. Колерского, Д.М. Балаханова, А.П. Гриценко, Д.А. Данькина, А.В. Журавлёва, С.С. Колерскую, И.И. Кравченко, Ю.В. Кузнецова, С.О. Лехтмахера, Г.А. Павлову, Н.П. Троценко и многих других.

В настоящее время ВНИИФТРИ продолжает разработку и поставку высокоточных средств измерений и измерительных систем для мониторинга дисперсных, электрических и структурных параметров аэрозолей, в том числе для чистых помещений; поверку и калибровку счётчиков и анализаторов аэрозольных частиц, нефелометров, измерителей запылённости воздуха, пылемеров, аэроинометров и другой аэрозольной и аэроионометрической аппаратуры; разработку и аттестацию стандартов и методик выполнения измерений параметров аэрозолей и взвесей и аэроионизации воздушной среды [62-64].

Литература.

1. ГН 2.2.5.686-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
2. Рузер Л.С. Радиоактивные аэрозоли. Измерение концентрации и поглощенных доз. М.: Изд-во стандартов.- 1968.- 192 с.
3. СанПиН 2.2.4.1294-03. Гигиенические требования к аэроионному составу воздуха производственных и общественных помещений.
4. Грин Х, Лейн В. Аэрозоли - пыли, дымы и туманы. Пер. с англ. под ред. Н. А. Фукса. Л.: Химия.- 1969.
5. Райст П. Аэрозоли. Введение в теорию. Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 280 с.
6. Фукс Н.А.. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР.- 1955.
7. Fuchs N.A. Aerosol impactors (a review). In Fundamental of Aerosol Science. Ed. D.T. Shaw. N.Y., Wiley, 1978, p.1.

8. Клименко А.П. Методы и приборы для измерения концентрации пыли. М.: Изд-во «Химия».- 1978, 207 с.
9. Беляев С. П., Никифорова Н.К., Смирнов В.В., Щелчков Г.И. Оптико-электронные методы изучения аэрозолей/ М.: Энергоиздат.- 1981, 232 с.
10. Карпов О.В., Лесников Е.В., Балаханов М.В., Балаханов Д.М., Данькин Д.А. Методы измерений характеристик наночастиц и их дисперсных параметров, применяемых в эталонной аппаратуре// Российские нанотехнологии.- 2013.- Т. 8.- №5-6.- С. 92-107.
11. Карпов О.В., Лесников Е.В., Балаханов М.В., Балаханов Д.М., Данькин Д.А. Методы и средства измерения параметров наночастиц. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. № 4.- С. 2-14
12. Parker C. Reist. Aerosol science and technology//Parker C. Reist – 2nd ed. Н. см. 1993.
13. Балаханов М.В., Лесников Е.В. Запыленность воздуха рабочей зоны. В книге: Энциклопедия «Экометрия». Контроль физических факторов производственной среды, опасных для человека. М.: ИПК Издательство стандартов.- 2002.- С. 26-56.
14. Балаханов М.В., Лесников Е.В. Запыленность атмосферы. В книге: Контроль физических факторов окружающей среды, опасных для человека Сер. "Экометрия: Энциклопедия: Сер. справ. изд. по экол. и мед. измерениям". М.: ИПК Издательство стандартов.- 2003.- С. 316-350.
15. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М: Мир.- 1986.
16. ГОСТ Р 8.777-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размера частиц по дифракции лазерного излучения.
17. Шифрин К.С., Колмаков И. Б. Вычисление спектра размеров частиц по текущим и интегральным значениям индикатрисы в области малых углов// Изв. АН СССР, Физика атмосферы и океана, 1967.- Т.3.- № 12.- С. 1271 – 1279.
18. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука.- 1973.
19. ISO 13323 «Determination of particle size distribution. Single-particle light interaction methods. Part 1: Light interaction considerations»
20. Пахалов В.Б. Спектральные моды и когерентность полупроводникового лазера и Nd-лазера с диодной накачкой вблизи порога генерации.// Письма в ЖТФ.- 2010. Т. 36.- Вып. 8.- С. 14 – 22.
21. ГОСТ Р 8.775-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав газовых сред. Определение размеров наночастиц по методу дифференциальной электрической подвижности аэрозольных частиц.

22. ГОСТ Р 8.756-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав газовых сред. Определение размеров наночастиц методом диффузионной спектроскопии.
23. Knutson E.O. and K.T. Whitby, "Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus Theory and Applications. // Journal of Aerosol Science 1975a, 6:443-451.
24. Fuchs, N.A. "On the Stationary Charge Distribution on Aerosol Particles in a Bipolar Ionic Atmosphere."// Geophys. Pure Appl. 1963, 56, 185–193. Wiedensohler, A., "Technical Note: An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Range"// Journal of Aerosol Science 1988, 19:3/387-389.
25. Willeke K. and P.A. Baron, "Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications", New York :Van Nostrand Reinhold, 26-28, 1993.
26. Каталог фирмы TSI (Адрес в интернете - <http://www.ecmoptec.ru/>).
27. B.J. Berne and R. Pecora. Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics. Willey-Interscience, N.Y., 1976.
28. H.Z. Cummins and E.R. Pike eds. Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry. Plenum Press, N.Y., 1977.
29. Жуланов Ю.В., Лушников А.А., Невский И.А. Статистика счета частиц в высококонцентрированных дисперсных системах.// ДАН, 1983.- Т. 270.- № 5.- С. 1140 – 1143
30. Жуланов Ю.В., Загайнов В. А., Лушников А.А., Любовцева Ю.С., Невский И.А., Стулов Л.Д. Высокодисперсный и субмикронный аэрозоль аридной зоны.// Изв. АН СССР, сер. ФЛО.- 1986.- Т. 22, п.5. С. 488-495.
31. Загайнов В.А., Жуланов Ю.В., Лушников А.А., Стулов Л.Д., Осидзе И.Г., Цицкигивили М.С. Суточные изменения параметров атмосферного аэрозоля горных районов. // Изв. АН СССР, сер. ФАО, 1989. Т. 23, п. 12.- С. 1323-1329.
32. Загайнов В.А., Лушников А.А., Никитин О.Н., Кравченко Н.Е., Хеджер Т.В., Петрянов И.В. Фоновый аэрозоль над Байкалом.// ДАН, 1990.- Т. 308, п.5.- С. 1087-1090.
33. Загайнов В.А., Чуркин С.Л., Огородников Б.И. Исследование дисперсного состава и концентрации инертных атмосферных аэрозолей и 30-километровой зоне па ЧАЭС.// Серия Охрана окружающей среды, вопросы экологии и контроля качества продукции. 1992.- Вып. 1. С. 25-31.
34. Julanov Yu.V, Lushnikov A.A., Zagaynov V.A.. Diffusion aerosol spectrometer.// Atmospheric Research, 2002. v. 62, 295-302.
35. A.Ankilov, A. Baklanov, M.Colhoun, K.-H. En-derler, J.Gras., Yu.Julanov, D.Kaller, A.Lindner, A. A. Lushnikov, R.Mavliev, E.McGovern, A. Mirme, T.C.O'Connor, J.Podzimek, O.Preining, G.P.Reischl, R.Rudolf, G.J.Sem, W.W. Szymanski, E.Tamm, A.E.Vrt.ala, P.E.Wagner, W. Winklmayr, V.

- Zagaynov. Intercomparison of number concentration measurements by various aerosol particle counter.// Atmospheric Research, 2002 v.62, n.3-4, 177-208.
36. ГОСТ Р 8.774-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав газовых сред. Определение размеров наночастиц по методу дифференциальной электрической подвижности аэрозольных частиц.
37. Камминс Г., Пайк Э. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов. М: Мир.- 1978 Камминс Г., Пайк Э. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов. М: Мир,-1978.
38. Scharf W. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. 2007.
39. Vanhoudt J. and Clauwaert J. Experimental comparison of fiber receivers and a pinhole receiver for dynamic light scattering. // Langmuir. 1999. V. 15. Issue 1. p. 44-57
40. Гладуш Ю. Г. и др. Решение обратной задачи корреляционной спектроскопии с использованием данных статического светорассеяния.// Электромагнитные волны и электронные системы. 2011.- Т.16.- № 4.- С. 61-66.
41. Балаханов М.В., Петров Г.Д., Ярных В.С. Метрологические проблемы измерений параметров аэрозолей. Тезисы докл. V Всесоюз. конф. "Аэрозоли и их применение в народном хозяйстве", т. I, Юрмала, дек. 1987.- М.- 1987.- С.101.
42. Чистые помещения./ Под ред. И. Хаякава. Пер. с японского под ред. Ржанова В.Г. и Ушакова В.И. М.: Мир.- 1990, 454с.
43. Отчет о НИР 07.02.58.01 «Разработка технических предложений по метрологическому обеспечению измерения параметров дисперсных систем и создания образцовой аппаратуры». ВНИИФТРИ: 1987.
44. Звездина В.А., Карпов О.В., Кутовой В.Д., Максимов И.И. Метрологическое обеспечение рН-метрии. Государственный первичный эталон шкалы рН.- Труды ВНИИФТРИ,- вып. 46(138).-М.-2004.-С. 10-24.
45. Максимов И.И. Концепция построения рекомендации МОЗМ МР 54 «Шкалы рН водных растворов».- Труды ВНИИФТРИ,- вып. 46(138).- М.- 2004.- С.38.
46. Методы и средства измерений параметров дисперсных сред.- Сб. научн. тр.- М.: НПО «ВНИИФТРИ».- 1991, 130 с.
47. Метрология гетерогенных сред и физико-механические измерения.- Сб. научн. тр.- М.: ВНИИФТРИ.- 2004, 144 с.
48. МИ 2507-98 ГСОИЕ. Государственная поверочная схема для средств измерений дисперсных сред (размера частиц, счетной и объемной концентрации в аэрозолях и суспензиях и размера частиц в порошкообразных материалах). ГП «ВНИИФТРИ», 1998.

49. Руска Э Развитие электронного микроскопа и электронной микроскопии// УФН 154 243–259 (1988).
50. Коузов П. А., Скрябина Л. Я. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей. - Л.: Химия.- 1983, 143 с.
51. Установка высшей точности для воспроизведения единиц счетной концентрации и размеров частиц в аэрозолях и суспензиях и единицы размера частиц в порошкообразных материалах. Карпов О.В., Лесников Е.В., Петров Г.Д.// Измер. техника.- 1997.- № 9.- С. 68
52. Лесников Е.В., Карпов О.В., Брянский Л.Н. Государственный первичный эталон единицы дисперсных параметров аэрозолей и порошкообразных материалов (ГЭТ 163-2003)// Измер. техника.- 2004.- №1.- С. 3-5.
53. ГОСТ Р 8.606-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов.
54. Лесников Е.В, Карпов О.В., Балаханов М.В., Данькин Д.А. Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей и порошкообразных материалов (ГЭТ 163-2010)// Изм. техника.- 2013.- №1.- С. 1-6.
55. ГОСТ 8.606-2012 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов.
56. Карпов О.В., Балаханов Д.М., Лесников Е.В., Данькин Д.А. Государственный вторичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей нанометрового диапазона// Изм. техника.- 2011.- №2.- С. 3.
57. Карпов О.В., Журавлёв А.В., Колерская С.С. Государственный первичный эталон единицы объёмной плотности электрического заряда ионизированного воздуха и счётной концентрации аэроионов// Изм. техника.- 2011.- №1.- С. 3-7.
58. ГОСТ Р 50766-95 Помещения чистые. Классификация. Методы аттестации. Основные требования
59. ГОСТ Р 8.712-2010 ГСИ. Дисперсные характеристики аэрозолей и взвесей нанометрового диапазона. Методы измерений. Основные положения.
60. Метрология гетерогенных сред и физико-механические измерения. Сборник научных трудов / Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений; под общ. ред. М.В. Балаханова. М.- 2004.
61. Щипунов А.А., Балаханов М.В., Асланян Э.Г. Эталоны ГНЦ РФ ФГУП "ВНИИФТРИ" для нанотехнологий// Нанотехнологии. Экология. Производство.- 2013.- № 6 (25).- С. 26-28.

62. Балаханов М.В., Карпов О.В., Балаханов Д.М., Лесников Е.В. Метрологическое обеспечение измерений дисперсных параметров аэрозолей и взвесей.// Нанотехнологии. Экология. Производство.- 2012.- № 16.- С. 102-104.
63. Балаханов М.В., Балаханов Д.М., Лесников Е.В. Проблемы чистоты технологических сред при производстве изделий электронной техники с субмикронной и нанометровой топологией.// Нанотехнологии. Экология. Производство.- 2012.- № 18.- С. 72-75.