

К.А. Дядюра, д.т.н., доцент, А.В. Ткач, студентка (Сумский государственный университет, г. Сумы, Украина)

Метрологическое обеспечение очистки воздуха от частиц в нанодиапазоне

В статье рассмотрены современные методы мониторинга характеристик нанозерозолей. Предложен синергетический подход моделирования дисперсных систем нанозерозолей для улучшения работы созданных алгоритмов контроля и метрологических характеристик приборов. Данный подход предназначен для пользователей в качестве рекомендации при выполнении измерений в рабочей зоне и может быть использован для будущих нормативных документов по мониторингу нанозерозолей.

Ключевые слова: воздух, частица, размер, концентрация, нанозерозоль, измерение, контроль.

У статті розглянуто сучасні методи моніторингу характеристик нанозерозолей. Запропоновано синергетичний підхід до моделювання дисперсних систем нанозерозолей для поліпшення роботи створених алгоритмів контролю і метрологічних характеристик приладів. Цей підхід призначений для користувачів в якості рекомендації при виконанні вимірювань у робочій зоні і може бути використаний для майбутніх нормативних документів з моніторингу нанозерозолей.

Ключові слова: повітря, частка, розмір, концентрація, нанозерозоль, вимір, контроль.

This article reviews modern methods of monitoring characteristics nanoparticle and nano-structured aerosols. Proposed synergetic approach to the modelling of dispersed systems nanoparticle and nano-structured aerosols to improve the work of the control algorithms and metrological characteristics of devices. This approach is intended for users as a guideline when making a measurement in the work area and can be used for future normative documents on monitoring nanoparticle and nano-structured aerosols.

Keywords: air, particle, size, concentration, nanoaerosol, measuring, control.

Постановка проблемы. В ряде случаев отрицательное влияние на качество продукции или процесса могут оказать содержащиеся в воздухе молекулярные загрязнения, источником которых могут быть наружный воздух, сам процесс и др. Во многих отраслях промышленности и сферах действия человека предъявляются специальные требования к чистоте воздуха в помещениях. Эти требования выполняются за счет применения чистых помещений, в которых концентрация аэрозольных частиц не должна превышать установленных пределов. Значения этих пределов обусловлены особенностями технологических процессов, выполняемых в чистых помещениях, и требованиями к выпускаемой в них продукции. Чистые помещения широко применяются в электронной, космической, фармацевтической, пищевой промышленности, при производстве медицинских изделий, в больницах и т.п. Области применения чистых помещений становятся все более многочисленными и разнообразными. Наряду с минимизацией уровня взвешенных в воздухе загрязнений часто возникает необходимость ограни-

чить распространение опасных или токсичных соединений в воздушной среде помещений. Это, с одной стороны, позволяет повысить надёжность работы электронных и оптических приборов, а с другой – увеличить полезную нагрузку за счёт применения бескорпусных элементов. Применение данных о размере частиц необходимо, например, для рассмотрения соответствия продукции санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям безопасности, что определяет выбор специфического метода измерений.

Серия международных стандартов ISO 14644 имеет общее наименование «Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды». На рис. 1 приведено графическое представление взаимосвязи классов чистоты помещений по стандарту ISO 14644-1 [1], концентрации аэрозольных частиц и их размеров.

Контроль аэрозольных микрозагрязнений – это важнейшая составляющая технологии чистых помещений. Следует отметить, что чистоту технологической среды для многих производств обеспечивает глубокая очистка воздуха от частиц

в нанодиапазоне (менее 100 нм). При этом для контроля чистоты производственных помещений могут применяться многие методы и приборы, которые используются и для измерений характеристик продукции нанотехнологий (порошков, аэрогелей, кристаллов, других нанобъектов).

Измерение размеров частиц – сложная проблема, возникающая из-за наличия большого числа различных косвенных методов измерения, что затрудняет сравнение результатов, полученных в разных лабораториях, использующих различные методы измерения, особенно при отсутствии эталонных образцов. Дополнительная сложность состоит в том, что даже при использовании конкретного метода измерения результат будет зависеть от способа обработки полученной информации. Из-за описанных выше проблем для большинства методов определения размеров частиц не может быть обеспечена метрологическая прослеживаемость результатов измерений до единиц системы SI. В большинстве случаев работы по обеспечению метрологической прослеживаемости не проведены. При весьма ограниченных

данных по токсичности и ничтожно малых данных по их воздействию в настоящее время не ясно, как должным образом следует контролировать и регламентировать воздействие наноаэрозолей.

Анализ результатов последних исследований и публикаций. Важнейшими характеристиками отдельной аэрозольной частицы являются её *размер, форма и структура*, а также *химический состав и агрегатное состояние* вещества частицы. В литературе при определении понятия «аэрозольная частица» обычно называются нижняя (0,0001 - 0,005 мкм) и верхняя (около 100 мкм) границы размеров.

В данной статье термин «наночастица» используется для описания всех частиц аэрозолей диаметром не более 100 нм. Для обозначения более крупных частиц, относящихся, тем не менее, по своему размеру к нанодиапазону (таких как агломераты наночастиц и нановолокна) и которые также могут представлять потенциальную опасность для здоровья, используют термин «наноструктурированные частицы», а для аэрозолей, образованных этими частицами и наночастицами, используют термин «наноаэрозоль» [2]. Примеры потенциальных источников некоторых групп наноаэрозолей в производственной среде приведены в табл. 1 [3].

Результаты измерений размеров частиц зависят от особенностей метода, который используется для исследования, измерения или визуализации частиц. Размер частиц измеряют с помощью одного или нескольких методов, основанных на физических явлениях, эффективность которых зависит от размеров исследуемой частицы. В качестве примеров применения различных методов измерения можно привести [1]:

- определение скорости диффузии в жидкостях;
- определение электрофоретической подвижности в газах;
- определение размеров частиц с помощью динамического рассеивания света;
- определение суммарной площади поверхности системы частиц методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ – метод).

Любая частица будет взаимодействовать с окружающей ее средой в соответствии с присущей ей физической и химической природой. Поэтому необходимо учитывать, что результат измерений размеров частиц, полученный с помощью одного метода, может отли-

чаться от результата, полученного с помощью другого метода.

Для определения размеров частиц с одинаковыми характеристиками, природой или составом необходимо применять метод измерения, заложенный в самом определении частиц с эквивалентным диаметром менее 100 нм.

Основной прибор для контроля чистоты помещений – лазерный счетчик частиц в воздухе – имеет предельную чувствительность 100 нм. Перейти к меньшим частицам мешают чисто физические причины – необходимость увеличения мощности лазера приводит к нагреву и даже сгоранию исследуемых

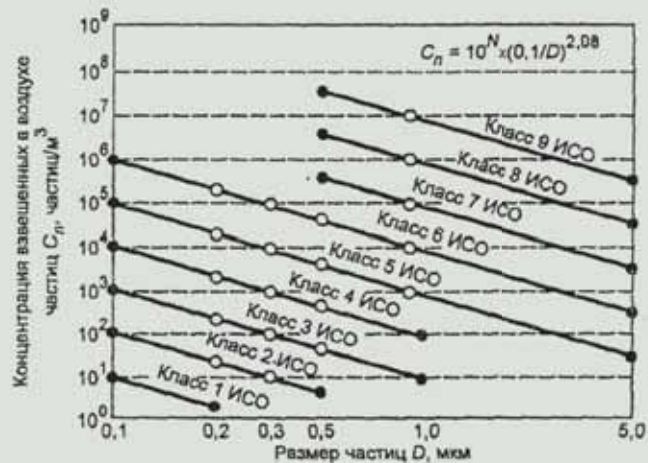


Рис. 1. Графическое представление границ классов ISO

Таблица 1. Примеры потенциальных источников наноаэрозолей в производственной среде

Группа аэрозолей	Источник
Аэрозоли, образующиеся в высокотемпературных процессах	Рафинирование металлов - в целом Плавка металла Сварка Резка металлов – в пламени высокотемпературной горелки, лазерная Термическое распыление покрытия
Аэрозоли, образующиеся при горении	Сжигание топлива
Аэрозоли в воздухе замкнутых помещений	Реакции газообразных/парообразных выделений
Аэрозоли, образующиеся в процессе механической обработки материалов	Высокоскоростное измельчение и обработка Высокоскоростное сверление
Аэрозоли, образующиеся при пламенном нанесении порошковых покрытий	Получение технического углерода Получение тонкодисперсного диоксида титана Получение высокодисперсного диоксида кремния Получение высокодисперсного оксида алюминия
Аэрозоли, образующиеся при обработке материалов	Обработка порошков наночастиц Обработка сухих остатков коллоидных растворов
Аэрозоли в нанотехнологии	Производство углеродных нанотрубок Получение наночастиц с заданными свойствами в газовой фазе Обработка и применение порошков наночастиц с заданными свойствами Аэрозоль, образующийся из суспензий, растворов и паст

частиц, становится заметным рассеяние на флуктуациях плотности воздуха. Для измерений в нанодиапазоне еще в середине XX века в дополнение к оптическому счету частиц применялось их укрупнение. Приборы, в которых используется такой принцип, получили название счетчиков ядер конденсации (condensation nucleus counters – CNC). Для их обозначения получил распространение и другой термин – счетчик конденсированных частиц (condensation particle counter – CPC) [2]. Выбор методов испытаний зависит от конструкции чистого помещения, его состояния и вида аттестации.

Свойства аэрозолей определяются не только дисперсной фазой (частицами), но и свойствами дисперсионной среды, т.е. воздуха (или иного газа) – его давлением, температурой, скоростью течения, наличием турбулентностей и т.д. Тем не менее, основными характеристиками аэрозолей, определяющими в основном их свойства, принято считать именно размер частиц и их концентрацию.

Следует пояснить, почему об эти величины надо считать ориентировочными. Для описания свойств и поведения аэрозолей обычно стремятся привести размер частицы к эквивалентной сфере, имеющей те же свойства, что и исследуемая частица. В частности, если размер частицы измеряется с помощью какого-либо прибора или устройства, то эквивалентным диаметром частицы называется диаметр сферической частицы, оказывающей такое же воздействие на этот прибор, что и измеряемая частица.

Площадь поверхности частиц аэрозоля зависит от принятого подхода к определению этого понятия. Геометрическая площадь поверхности соответствует физической поверхности объекта, и ее значение зависит от шкалы длин, используемой при измерении. Измерительная шкала длин определяет верхний размер объекта, который не может быть обнаружен с помощью метода измерений.

При определении данных, влияющих на загрязнение в воздухе, устанавливают [4]:

а) оказывают ли наноаэрозоли влияние на продукцию или процесс (во многих областях такие загрязнения не играют значимой роли);

б) виды наноаэрозолей, влияющих на продукцию или процесс, а также определяют вещества или

группы веществ, требующие особого внимания;

с) предельно допустимые концентрации загрязнений для продукции или процесса и класс ISO;

д) источники загрязнений и их уровни, включая:

– наружный воздух, подаваемый в чистое помещение;

– материалы чистого помещения, особенно те, которые соприкасаются с потоками рециркуляционного воздуха или воздуха, подаваемого системой вентиляции и кондиционирования;

– возможные перекрестные загрязнения внутри помещения;

– порядок эксплуатации и технического обслуживания помещения;

– персонал, одежду для чистых помещений и вспомогательные материалы;

– технологические среды и оборудование;

е) требования к проекту с целью предотвращения или уменьшения загрязнений, для обеспечения необходимого класса ISO.

Целью данной работы является исследование состояния сложных дисперсных систем, которые включают наноаэрозоли как естественные, так и техногенные, для разработки метрологического обеспечения приборов контроля, обрабатывающих информацию в режиме реального времени.

Результаты исследований

Определение характеристик и мониторинг наноаэрозолей рассматривается как явление динамического характера, которое развивается в физическом пространстве и времени. В данном случае дисперсные системы являются объектом с заданными величинами x_1, x_2, \dots, x_N , которые описывают ее состояние в некоторый момент времени $t=t_0$. Величины x_i могут принимать произвольные значения, причем двум их различным наборам x_i и x_i' отвечают два разных состояния.

Закон эволюции динамической системы во времени записывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [5, 6]:

$$\frac{dx_i}{dt} = x_i' = f_i(x_1, x_2, \dots, x_N), i = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

где $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ – n-мерный вектор с компонентами x_1, x_2, \dots, x_n , характеризующий состояние динамической системы; f – векторная функция, обычно предполагаемая гладкой, характеризующая

закон эволюции; N – размерность фазового пространства.

При рассмотрении величины x_1, x_2, \dots, x_N как координаты точки x в N -мерном пространстве, получается наглядное геометрическое представление состояния динамической системы в виде точки. Эта точка является фазовой точкой, а пространство состояний – фазовым пространством динамической системы. Изменению состояния системы во времени отвечает движение фазовой точки вдоль некоторой линии, называемой фазовой траекторией [7]. В фазовом пространстве системой уравнений (1) определяется векторное поле скоростей, сопоставяющее каждой точке x выходящий из нее вектор скорости $f(x)$, компоненты которого являются правыми частями уравнения (1):

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_N), \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_N), \dots, f_N(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (2)$$

Динамическая система может быть с учетом уравнения (1) сокращенно записана в векторной форме:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{f}(x), \quad (3)$$

где $\bar{f}(x)$ – вектор-функция размерности N .

Данное уравнение означает, что в каждый момент времени векторная скорость движения фазовой точки равна вектору $\bar{f}(x)$, исходящему из той точки x фазового пространства, где в данный момент находится движущаяся фазовая точка. В этом состоит так называемая кинематическая интерпретация системы дифференциальных уравнений (1).

Если динамическая система задана уравнением (3), то можно утверждать, что каждому $x(t_0)$ в фазовом пространстве ставится в соответствие состояние $x(t)$ ($t > t_0$), куда за время $t-t_0$ переместится фазовая точка, движущаяся в соответствии с уравнением (3). В операторной форме (3) можно записать

$$x(t) = T_t x(t_0), \quad (4)$$

где T_t – закон (оператор) эволюции. Если его применить к начальному состоянию $x(t_0)$, то получится $x(t)$, то есть состояние в момент времени $t > t_0$. Так как $x(t_0)$ и $x(t)$ принадлежат одному и тому же фазовому пространству динамической системы, то в данной ситуации

оператор T_t является оператором отображения.

Системы, для которых отображение $x(t)$ с помощью оператора T может быть определено для любых $t > t_0$ (непрерывно во времени), являются потоками. Если оператор отображения определен на дискретном множестве значений времени, то соответствующие динамические системы являются каскадами или системами с дискретным временем.

Дисперсные системы наноэрозолей, в которых энергия уменьшается во времени из-за рассеяния, являются диссипативными. Принципиальной особенностью диссипативных систем является зависимость элементов фазового объема от времени.

Математическим описанием режима функционирования диссипативной динамической системы является понятие аттрактора [8] – множество точек в фазовом пространстве динамической системы, к которым стремятся траектории системы.

Степень хаотичности аттрактора динамической системы определяется показателями Ляпунова. Они являются наиболее полной характеристикой степени сложности хаотического поведения и структуры аттрактора в фазовом пространстве динамической системы [9]. Каждый показатель отражает среднюю скорость экспоненциального расхождения ($\lambda_i > 0$) или схождения ($\lambda_i < 0$) изначально близких фазовых траекторий в проекции на оси фазового пространства. Самым значимым является старший показатель λ_1 . Если он положителен – то поведение системы носит хаотический характер и чем он больше – тем больше эта хаотичность. Показатель Ляпунова можно задать выражением:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \frac{D(t)}{D(0)}, \quad D(t) = D(0) \exp(\lambda t). \quad (5)$$

Здесь норма $D(t) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \delta x_i(t)}$

определяет меру разбегания двух соседних траекторий, т.е. базовой траектории x и соседней с ней траектории с начальными условиями $x(0) + \delta x(0)$.

Каждая точка фазовой плоскости определяет состояние системы в данный момент времени. Дифференциальное уравнение фазовых траекторий имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = P(x, y), \\ \frac{dy}{dt} = Q(x, y), \end{cases}$$

$$\frac{dx}{dy} = \frac{P(x, y)}{Q(x, y)} \quad \frac{dy}{dx} = \frac{Q(x, y)}{P(x, y)}. \quad (6)$$

где $P(x, y)$ и $Q(x, y)$ – непрерывно дифференцируемые в некоторой области плоскости xOy (или во всей плоскости) функции. Функции P и Q нелинейные относительно x, y . Для решения такой системы используют метод фазовой плоскости, которая позволяет рассматривать поведение системы на плоскости (x, y) .

Движение точки $(x(t), y(t))$ по фазовой плоскости (фазовая траектория) отвечает изменению состояния системы. Решив уравнение (6), можно получить интегральную функцию фазовых траекторий. При условии

$$\frac{dy}{dx} = \infty \quad \text{и} \quad \frac{dx}{dy} = 0$$

получим кривую, в точках пересечения которой с фазовыми траекториями последние имеют горизонтальную касательную.

При условии $\frac{dy}{dx} = \infty$ и $\frac{dx}{dy} = 0$ получим кривую, в точках пересечения которой с фазовыми траекториями последние имеют вертикальную касательную.

Для нахождения решений системы (6) в виде аналитических выражений требуется численное интегрирование. При этом выразить решение системы (6) через элементарные функции или через интегралы от элементарных функций возможно лишь в случае частных типов этой системы. Аналитический вид решения очень хорошо известен в случае линейных систем (6). В случае нелинейных систем даже тогда, когда решение выражено через элементарные функции, «квадратуры» или в виде рядов, равномерно и абсолютно сходящихся, эти выражения могут быть столь сложными, что непосредственный их анализ практически невозможен.

Для выяснения качественной картины системы (6) нужно знать поведение не всех фазовых кривых, а лишь некоторых из них, называемых особыми, в которых направление касательной не определено. Для нахождения особых точек системы (6) необходимо выполнение условия: $dx/dt=0, dy/dt=0$. При этом система (6) имеет вид

$$P(x, y) = Q(x, y) = 0. \quad (7)$$

Решив систему алгебраических уравнений, получим набор особых

точек (x_i, y_i) (положений равновесия) ($i=1 \dots n, n$ – порядок системы (8)). Положение равновесия может быть как устойчивым, так и неустойчивым. Понятие устойчивости динамических систем имеет большое прикладное значение и является одним из важных понятий. В частности, характер эволюции некоторой системы из состояния равновесия существенно зависит от того, каким это равновесие является: устойчивым или неустойчивым. В случае неустойчивого равновесия в результате даже очень малых начальных отклонений система может быть отброшена от стационарного состояния, и движение станет либо очень сложным, либо система перейдет в другое стационарное состояние, весьма далекое от исходного. Поэтому важное значение имеет изучение характера устойчивости динамических систем.

Дальнейшая процедура сводится к определению типа особых точек и их стойкости. Для этого в систему (6) подставляют решения в виде:

$$\begin{cases} x = x_i + ae^{\lambda t}, \\ y = y_i + be^{\lambda t}, \end{cases} \quad (8)$$

где $a, b < 1$ – коэффициенты; λ – показатели Ляпунова. После подстановки получаем характеристические уравнения:

$$\begin{cases} a f_1(x_i, y_i, \lambda) + b f_2(x_i, y_i) = 0, \\ a f_3(x_i, y_i) + b f_4(x_i, y_i, \lambda) = 0, \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{vmatrix} f_1(x_i, y_i, \lambda) & f_2(x_i, y_i) \\ f_3(x_i, y_i) & f_4(x_i, y_i, \lambda) \end{vmatrix} = 0. \quad (10)$$

Решив детерминант, определяем показатели Ляпунова λ , по знаку и величине которых можно сделать вывод о типе стойкости особой точки. В табл. 2 приведена классификация возможных типов особых точек и их графическая интерпретация.

Притягивающие особые точки, такие как устойчивый узел и устойчивый фокус, являются аттракторами. Аттракторы в диссипативных системах могут быть не только устойчивые стационарные точки, но и замкнутые фазовые кривые, соответствующие периодическому движению. Находясь вне точек неустойчивости, система может переходить в различные состояния, и ей необходима информация о выборе того или иного состояния. Одна из возможностей состоит в том, что эта информация заложена в системе «генетически» или поступает в систему от связей, налагаемых одними частями системы на другие.

Дальнейшие исследования в рамках синергетического подхода дисперсных систем наноэрозолей

будет сводится к самосогласованному описанию временных зависимостей параметра порядка сопряженного ему поля и управляющего параметра.

Выводы

1. Рекомендуется использовать и совершенствовать мониторинг и

определение характеристик наноаэрозолей для получения дополнительной информации о воздействии их на качество продукции и на здоровье работников промышленных предприятий.

2. На теории нелинейных динамических систем предложен подход для классификации дисперсных си-

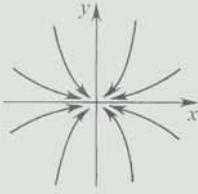

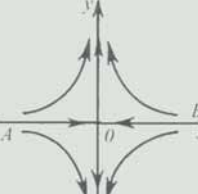
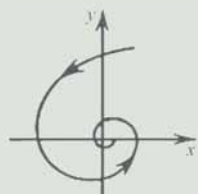
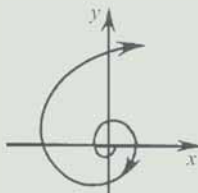
стем наноаэрозолей, что позволяет учесть в реальных условиях возможные изменения процесса мониторинга экологической обстановки. В соответствии с предложенным подходом моделирование дисперсных систем наноаэрозолей можно проводить заранее, тогда система автоматического контроля будет выдавать готовые прогнозы из базы. Возможно также оперативное решение задачи моделирования (во время работы системы), и тогда нет необходимости в хранении базы моделей ситуаций, которая может иметь значительные размеры.

3. Необходимо дальнейшее теоретическое изучение дисперсных систем наноаэрозолей с применением синергетического подхода, которое может позволить улучшить работу созданных алгоритмов контроля и повысить точность приборов.

Список литературы:

1. ISO 14644-1:1999 Cleanrooms and associated controlled environments – Part 1: Classification of air cleanliness
2. ISO/TS 27687: 2008 Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
3. ISO/TR 27628:2007 Workplace atmospheres – Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols – Inhalation exposure characterization and assessment.
4. ISO 14644-8:2006 Cleanrooms and associated controlled environments – Part 8: Classification of airborne molecular contamination.
5. Аносов Д. В. Динамическая система / Д. В. Аносов // Математическая энциклопедия. – М. : Сов. энциклопедия, 1979. – 217 с.
6. Анищенко В. С. Нелинейная динамика хаотических и стохастических систем. Фундаментальные основы и избранные проблемы / В. С. Анищенко, Т. Е. Вадивасова, В. В. Астахов; под ред. В. С. Анищенко. – Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1999. – 368 с.
7. Анищенко В. С. Устойчивость, бифуркации, катастрофы / В. С. Анищенко // Соровский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 6. – С. 105–109.
8. Самоорганизованная критичность. Журнал физической химии / Г. Г. Малинецкий, Н. А. Митин. – 1995. – Т. 69, № 8. – С. 1513–1518.
9. Олемской А. И. Синергетика сложных систем: феноменология и статистическая теория / А. И. Олемской. – М. : Эдиториал УРСС, 2009. – 384 с.

Таблица 2. Типы особых точек

Показатель Ляпунова	Тип особой точки	Графическая интерпретация
1. Корни уравнения действительные и одного знака а) $\lambda_1 = \lambda_2 < 0$	Устойчивый узел	
б) $\lambda_1 = \lambda_2 > 0$	Неустойчивый узел	
2. Корни действительные, разного знака $\lambda_1 < 0 < \lambda_2$	Седло	
3. Корни комплексные $\lambda_1 = \alpha + i\beta$, $\lambda_2 = \alpha - i\beta$ а) $\alpha < 0$	Стойкий фокус	
б) $\alpha > 0$	Неустойчивый фокус	
в) $\alpha = 0$	Центр	