ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54597— 2011/ISO/TR 27628:2007

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Ультрадисперсные аэрозоли, аэрозоли наночастиц и наноструктурированных частиц. Определение характеристик и оценка воздействия при вдыхании

ISO/TR 27628:2007
Workplace atmospheres — Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols — Inhalation exposure characterization and assessment (IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного документа, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 7 декабря 2011 г. № 730-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному документу ИСО/ТО 27628:2007 «Воздух рабочей зоны. Ультрадисперсные аэрозоли, аэрозоли наночастиц и наноструктурированных частиц. Определение характеристик и оценка воздействия при вдыхании» (ISO/TR 27628:2007 «Workplace atmospheres — Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols — Inhalation exposure characterization and assessment»)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2012

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Термины и определения . . . 1
3 Обозначения и сокращения . . . 3
4 История вопроса . . . 4
4.1 Наноаэрозоли (в т. ч. ультрадисперсные) и их потенциальное воздействие на здоровье . . . 4
4.2 Осаждение наночастиц в легких . . . 4
4.3 Перемещение наночастиц в организме человека . . . 7
4.4 Физические характеристики наноаэрозолей . . . 8
4.4.1 Формирование . . . 8
4.4.2 Коагуляция . . . 9
4.4.3 Перемещение наночастиц в воздухе . . . 9
4.5 Физиологическое обоснование определения наночастиц и наноаэрозолей . . . 10
4.5.1 Общие положения . . . 10
4.5.2 Определение диаметра частиц с учетом биологических особенностей . . . 10
4.5.3 Важность размера частиц с биологической точки зрения . . . 10
4.5.4 Важность образования агломератов/агрегатов наночастиц . . . 10
4.5.5 Заключение . . . 11
5 Источники наноаэрозолей в производственной среде . . . 11
6 Оценка воздействия наноаэрозолей на работников промышленных предприятий . . . 13
6.1 Способы оценки воздействия . . . 13
6.1.1 Введение . . . 13
6.1.2 Рассмотрение способов оценки воздействия . . . 13
6.1.3 Отбор проб . . . 15
6.1.4 Другие аспекты . . . 17
6.1.5 Резюме . . . 17
6.2 Методы получения характеристик ансамблей частиц . . . 17
6.2.1 Общие положения . . . 17
6.2.2 Массовая концентрация . . . 17
6.2.3 Поверхностная концентрация частиц . . . 18
6.2.4 Счетная концентрация . . . 19
6.3 Получение характеристик частиц, связанных с их размером . . . 21
6.3.1 Получение распределения частиц по размерам на основе анализа подвижности частиц . . . 21
6.3.2 Определение распределения частиц по размерам с использованием инерционного осаждения . . . 22
6.3.3 Измерения с использованием электрических импакторов низкого давления . . . 22
6.3.4 Диффузионные батареи . . . 23
6.4 Химический анализ в режиме реального времени . . . 23
6.5 Анализ одиночных частиц . . . 24
6.5.1 Общие положения . . . 24
6.5.2 Получение изображений и анализ методом электронной микроскопии . . . 25
6.5.3 Анализ одиночных частиц с помощью сканирующего силового микроскопа . . . 26
7 Заключение . . . 26
Приложение А (справочное) Отбор и подготовка образцов для анализа методами электронной микроскопии . . . 28
Библиография . . . 31

Введение

Исторически сложилось, что воздействие аэрозолей характеризовали массовой концентрацией частиц, связанной с характерным фракционным составом, соответствующим различным областям осаждения в респираторной системе. Однако имеются доказательства того, что знание одной только массовой концентрации не обеспечивает выявления соответствующих рисков для здоровья, связанных с вдыханием некоторых аэрозолей. Многие токсикологические исследования свидетельствовали, что при выражении дозы веществ через массу некоторые ультрамелкие вдыхаемые нерастворимые частицы могут быть более токсичными, чем более крупные аналогичного состава [4—11]. Результаты эпидемиологических исследований аэрозолей в окружающей среде с начала 1990-х гг. показали, что частицы размером менее 2,5 мкм опаснее для здоровья населения, чем частицы размером менее 10 мкм, при выражении дозы по массе [12—22]. Хотя в настоящее время влияние вдыхания очень мелких частиц на здоровье работников промышленных предприятий изучено мало, есть основания полагать, что воздействие, связанное с вдыханием таких частиц (образующихся при высокотемпературных процессах, например обработке металла и сварке), будет больше, чем могла бы показать его оценка на основе массы [23, 24]. При совместном рассмотрении этот факт указывает на наличие риска для здоровья работников промышленных предприятий при вдыхании аэрозолей, степень которого зависит от размера частиц и не может быть соответствующим образом охарактеризована только с помощью массовой концентрации. В знак признания потенциальной важности размера частиц постепенно стал использоваться термин «ультрадисперсный аэрозоль», относящийся к аэрозолям, дисперсную фазу которых составляют частицы диаметром менее 100 нм. В настоящее время термин широко применяют к аэрозолям, в отношении которых есть подозрение на наличие потенциальных влияний на здоровье в зависимости от размера частиц. Поскольку в последние годы интенсивно ведутся работы по исследованию и разработкам в области нанотехнологий, особое внимание было обращено на потенциальное воздействие на здоровье искусственно получаемых частиц диаметром несколько нанометров или других структур нанометрового диапазона [25—28]. В этом контексте термины «искусственно полученные наночастицы» или «искусственно полученный наноаэрозоль» произвольно использовали для описания частиц и аэрозолей при создании наноструктурированных материалов. Однако общепринятый набор определений этих терминов в настоящее время находится на стадии обсуждения. Для ясности в настоящем стандарте термин «наночастица» используется для описания всех частиц аэрозолей диаметром не более 100 нм, представляющих потенциальную опасность для здоровья при вдыхании. 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».

При весьма ограниченных данных по токсичности и ничтожно малых данных по воздействию в настоящее время не ясно, как должным образом следует контролировать и регламентировать воздействие наноаэрозолей. Существует основанное на результатах токсикологических исследований подтверждение того, что определяющим показателем воздействия частиц на организм при их вдыхании является площадь поверхности частиц, а не их линейные размеры [5], [8], [9], [29]. Однако существуют доказательства, что в некоторых случаях может быть важным число частиц в определенных диапазонах размеров [23]. Последние исследования перемещения частиц в организме подтвердили наличие зависимости от размера частиц вероятности перемещения осажденных частиц из дыхательных путей в другие органы [30, 31]. Имеющейся в настоящее время информации недостаточно для определения того, какие показатели частиц (число частиц определенного размера, площадь поверхности частиц и массовая концентрация) и, соответственно, какие методики получения этих показателей следует использовать при оценке воздействия наноаэрозолей на организм. Первым этапом получения необходимой информации является определение технических средств, с помощью которых воздействие может быть оценено на основе различных показателей. В ближайшей перспективе будут предоставлены средства для оценки воздействий там, где существует опасность неадекватности методов, основанных на определении массы частиц, особенно в создаваемых областях нанотехнологий, где воздействие искусственно созданных наночастиц может быть существенным. Это также обеспечит основу для развития более глубокого понимания связи между воздействием аэрозоля и его влиянием на здоровье с использованием ряда показателей воздействия и для разработки стандартов по определению характеристик.

В этом контексте настоящий стандарт устанавливает общепринятые термины и определения, а также руководство по измерению показателей, характеризующих воздействие наноаэрозолей на работников промышленных предприятий, использующих нанотехнологии. В стандарте приведена информация по техническим средствам, позволяющим получить более адекватную оценку воздействий наноаэрозолей, чем при использовании существующих методов и рабочих эталонов, и, таким образом, настоящий стандарт будет способствовать формированию основ для расширения знаний о том, как воздействие наноаэрозолей, связанное с характером работы, должно наиболее адекватно измеряться. Развитие и адаптация соответствующих подходов к измерениям является важным существенным шагом к разработке и внедрению будущих эталонов воздействия для наноаэрозолей.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Ультрадисперсные аэрозоли, аэрозоли наночастиц и наноструктурированных частиц. Определение характеристик и оценка воздействия при вдыхании

Workplace atmospheres. Ultrafine aerosols, nanoparticle and nano-structured aerosols. Inhalation exposure characterization and assessment

Дата введения — 2012—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт разработан в связи с:

- увеличивающимся вниманием к возможным рискам для здоровья, возникающим при воздействии аэрозолей с частицами, размеры которых лежат в нанодиапазоне (собирательно называемых наноаэрозолями, включая получаемые в качестве побочных продуктов в различных производственных процессах так называемые ультратонкодисперсные аэрозоли),
- отсутствием современных методических руководств и стандартов, применимых для снижения рисков для здоровья, и
- необходимостью разработки обоснованных методик отбора проб как части оценки соответствующего воздействия и стандартов по мониторингу.

Основной целью разработки стандарта было предоставление пользователям необходимой исходной информации и руководства по отбору проб, чтобы специалисты и исследователи в области промышленной гигиены могли их использовать в целях эффективного описания и контроля воздействия наноаэрозолей в рабочей зоне до того, как будут разработаны и внедрены конкретные предельно допускаемые уровни воздействия и эталоны. Наноаэрозоли в производственной среде представляют класс дисперсных систем, состоящих преимущественно из частиц размером менее 100 нм в диаметре (в виде отдельных частиц или агломератов).

Настоящий стандарт содержит рекомендации по оценке воздействий наноаэрозолей, связанных с характером работы, и представляет современный уровень технического развития, имеющийся к моменту опубликования международного стандарта с особым акцентом на частицы диаметром в нанодиапазоне. Также приведена основная информация по механизмам образования и перемещения наноаэрозолей в производственных условиях и по производственным процессам, связанным с воздействием наноаэрозолей. Рассмотрены системы показателей воздействия, пригодные для наноаэрозолей, а также характерные методы оценки воздействия со ссылкой на эти системы показателей. Приведена конкретная информация по методам получения характеристик аэрозолей как целого, так и для отдельных частиц.

2 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

2.1 **кумуляционный аэрозоль** (accumulation aerosol): Аэрозоль, образующийся при росте частиц на стадии образования зародышей за счет коалесценции, коагуляции и/или конденсации.

Примечание — Моды распределений частиц аэрозолей по размерам обычно находятся в диапазоне от 50 нм до 1 мкм, но им не ограничены.

Издание официальное

2.2 **аэродинамический диаметр** (aerodynamic diameter): Диаметр сферической частицы плотностью 1000 кг/м^3, имеющей скорость осаждения такую же, как и рассматриваемая частица.

Примечание — Аэродинамический диаметр, связанный с инерционными свойствами частиц аэрозоля, обычно используют для описания частиц размером более 100 нм (приблизительно).

2.3 **аэрозоль** (aerosol): Метастабильная взвесь твердых или жидких частиц в газе.

2.4 **агломерат (аэрозолей)** (agglomerate <aerosols>): Группа частиц, удерживаемых вместе относительно слабыми силами, в том числе силами Ван-дер-Ваальса, электростатическими и силами поверхностного натяжения.

Примечание — Термин часто используют вместо термина «агрегат».

2.5 **агрегат (аэрозолей)** (aggregate <aerosols>): Группа частиц, в которой различные компоненты удерживаются вместе относительно сильными силами, и вследствие этого нелегко дробятся на части.

Примечание — Термин часто используют вместо термина «агломерат».

2.6 **коагуляция** (coagulation): Образование более крупных частиц при столкновении мелких частиц и их последующем слиянии.

2.7 **коалесценция** (coalescence): Образование однородных частиц при соударении более мелких частиц и их последующем слиянии или смешении составляющих их веществ.

2.8 **искусственно созданная наночастица** (engineered nanoparticle): Наночастица, специально созданная с заданными характеристиками.

2.9 **подвижность (аэрозолей)** (mobility <aerosols>): Способность частицы аэрозоля перемещаться под влиянием внешнего воздействия, такого как электростатическое, термическое поле или в результате диффузии.

2.10 **диаметр подвижности** (mobility diameter): Диаметр сферической частицы, имеющей такую же подвижность, как и рассматриваемая частица.

Примечание — Диаметр подвижности обычно используется для описания частиц размером менее приблизительно 500 нм и не зависит от плотности частицы.

2.11 **наноаэрозоль** (nanoaerosol): Аэрозоль, дисперсную фазу которого составляют наночастицы.

2.12 **наночастица** (nanoparticle): Частица номинальным диаметром (геометрическим, аэродинамическим, диаметром подвижности, диаметром проекции или любым другим) менее 100 нм.

2.13 **наноструктурированная частица** (nanostructured particle): Частица, включающая структурные элементы размером менее 100 нм, которые определяют ее физические, химические и/или биологические свойства.

Примечание — Максимальный размер наноструктурированной частицы может быть значительно больше 100 нм.

Пример — Агломерат наночастиц диаметром 500 нм следует рассматривать как наноструктурированную частицу.

2.14 **конденсационный аэрозоль** (nucleation aerosol): Аэрозоль, частицы которого образуются преимущественно в газовой фазе, например за счет такого процесса, как образование зародышей в перенасыщенном паре.

Примечание — Распределения частиц по размерам обычно относятся к диапазону от 1 до 50 нм, но им не ограничены.

2.15 **частица** (particle): Малая дискретная часть вещества определенного агрегатного состояния (твердого или жидкого).

Примечание — См. [32].

2.16 **первичная частица** (primary particle): Частица, не образованная за счет объединения более мелких частиц.

Примечание — Термин обычно относится к частицам, образовавшимся из зародышей в газовой фазе до того, как произошла коагуляция.

2.17 **вторичная частица** (secondary particle): Частица, образовавшаяся в результате химических реакций в газовой фазе (превращение газа в частицы).

2.18 **площадь поверхности, активная** (surface area, active): Площадь поверхности частицы, непосредственно участвующая во взаимодействиях с окружающими молекулами газа.

Примечание — Площадь активной поверхности пропорциональна квадрату диаметра частицы, если размер частиц меньше средней длины свободного пробега молекул газа, и пропорциональна диаметру частицы, если размер частиц намного больше средней длины свободного пробега молекул газа.

2.19 **площадь поверхности, удельная** (surface area, specific): Площадь поверхности, приходящаяся на единицу массы частицы или вещества.

2.20 **ультрадисперсный аэрозоль** (ultrafine aerosol): Аэрозоль, состоящий преимущественно из ультрамелких частиц.

Примечание — Термин часто используют для аэрозолей, образованных частицами, полученными в качестве побочных продуктов (случайные частицы) процессов таких, как сварка и горение.

2.21 **ультрамелкая частица** (ultrafine particle): Частица с номинальным диаметром (геометрическим, аэродинамическим, диаметром подвижности, площади проекции или любым другим) 100 нм или менее.

Примечание — Этот термин часто используют для частиц, образующихся в качестве побочных продуктов процессов (случайные частицы), таких как сварка и горение.

3 Обозначения и сокращения

AFM — атомная силовая микроскопия;

BET — метод определения площади поверхности Брунауэра — Эммета — Теллера [33];

CPC — конденсационный счетчик частиц;

DMA — дифференциальный анализатор подвижности;

EDX — энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ;

EELS — спектроскопия энергетических потерь электронов;

ELPI — электрический импактор низкого давления;

ESEM — сканирующий электронный микроскоп для объектов окружающей среды;

FEG-SEM — сканирующий электронный микроскоп с автоэмиссионной пушкой;

GSD — геометрическое стандартное отклонение;

HEPA — высокоэффективный фильтр очистки воздуха;

ICRP — Международная комиссия по радиологической защите;

MMAD — аэродинамический диаметр, соответствующий центральной медиане распределения частиц по размерам;

NSOM — сканирующая оптическая микроскопия в ближнем поле;

OPC — оптический счетчик частиц;

SEM — сканирующий электронный микроскоп;

SMPS — сканирующий классификатор подвижности частиц, пошаговый измеритель подвижности частиц;

SPM — сканирующая зондовая микроскопия;

STEM — сканирующий просвечивающий электронный микроскоп;

STM — сканирующая туннельная микроскопия;

TEM — просвечивающий электронный микроскоп;

TEOM® — вибрационные микровесы с коническим элементом[1)];

A_d — минимально допустимая относительная площадь проекции частицы диаметром d на поле зрения микроскопа, выраженная в долях A_f.

A_f — площадь поля зрения микроскопа, м^2 (см. приложение А);

A_s — эффективная площадь подложки, м^2 (см. приложение А);

C_d — счетная концентрация частиц как функция их диаметра, м$^{-3}$ (см. приложение А);

d — диаметр частицы, м;

E_d — эффективность отбора проб как функция диаметра частиц (см. приложение А);

N_d — минимально допустимое число частиц диаметром d в поле зрения микроскопа (см. приложение А);

[1)] TEOM является примером подходящей продукции, имеющейся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции.

n_s — минимально допустимая плотность частиц на подложке микроскопа, $м^{-2}$ (см. приложение А);
q — расход при отборе проб, $м^3/с$ (см. приложение А);
t — продолжительность отбора пробы, с (см. приложение А);
λ — длина волны освещающего источника, м.

4 История вопроса

4.1 Наноаэрозоли (в т. ч. ультрадисперсные) и их потенциальное воздействие на здоровье

Результаты токсикологических исследований, проводимых с конца 1980-х гг., указывают на то, что воздействие на здоровье, связанное с вдыханием наноаэрозолей, может не быть тесно связано с массой частиц. Ранние исследования на крысах [4], [5], [34] с использованием частиц политетрафторэтилена (ПТФЭ) диаметром приблизительно 20 нм показали, что наличие в воздухе частиц предположительно инертного нерастворимого вещества с массовой концентрацией менее 50 $мкг/м^3$ может привести к летальному исходу. Результаты более поздних исследований показали, что токсичность нерастворимых материалов на единицу массы увеличивается при уменьшении размера частиц. Точные механизмы процессов, посредством которых эти вещества проявляют более высокую токсичность при меньших размерах частиц, еще должны быть выяснены, хотя существует много гипотез. Результаты ряда исследований показали, что биологическая реакция зависит от площади поверхности частиц, осажденных в легких [8], [9], [35]—[37]. Также было выдвинуто предположение, что вследствие небольшого диаметра наночастиц они способны проникнуть в эпителиальные клетки, попадая при этом в кровоток легких [31], [38]—[41], и переместиться в головной мозг по обонятельным нервам [30]. Воздействие на здоровье, связанное с подобной активностью частиц, возможно, тесно связано с размером частиц, а также с их числом. Известно, что большая доля атомов, входящих в состав частиц с размером в нанодиапазоне, находится на их поверхности, в связи с чем наночастицы проявляют уникальные физико-химические свойства. Можно ожидать, что биологическая активность частиц с размером в нанодиапазоне будет тесно связана с диаметром частиц, площадью поверхности и активностью поверхности.

Хотя необходимы дальнейшие исследования физических характеристик наноаэрозолей, которые наиболее тесно связаны с потенциальным риском для здоровья, очевидно, что оценки воздействия только на основе массы частиц недостаточно. Имеют место обоснования для рекомендации выбора из трех основных физических показателей воздействия (массы, площади поверхности и числа частиц) для контроля производственных наноаэрозолей площади их поверхности. В данном контексте понятие «площадь поверхности аэрозоля» определено нечетко. Площадь поверхности частиц аэрозоля зависит от принятого подхода к определению 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. Например, методы, основанные на адсорбции молекул, имеют шкалу длин, соразмерную с диаметром адсорбируемых молекул [33]. Подобным образом в биологическом смысле площадь поверхности, скорее всего, будет определяться размером наименьшей биологически активной молекулы, взаимодействующей с частицами в теле человека.

Хотя имеется много данных в пользу использования площади поверхности аэрозоля в качестве меры воздействия, также необходимо рассматривать характеристики воздействия в зависимости от массы аэрозоля и счетной концентрации аэрозоля, пока не будет получена более подробная информация. Кроме того, результаты некоторых исследований показали, что могут быть критические размеры частиц, определяющие метаболический путь и токсичность вдыхаемых частиц в легких [41], [42]. Для каждого из показателей воздействия, но особенно в случае массовой концентрации, необходимо применять отбор проб, селективный по отношению к размерам частиц для гарантии того, что отбираются только частицы в пределах соответствующего диапазона размеров [43].

4.2 Осаждение наночастиц в легких

Вероятность осаждения частиц в легких зависит от средней вероятности осаждения вдыхаемой частицы определенного диаметра на каком-либо участке дыхательных путей. Общая вероятность осаждения складывается из суммы вероятностей осаждения частиц в конкретной области дыхательных путей. Обычно выделяют три главные анатомические области:

- экстраторакальную область, в которой происходит осаждение в носовых проходах, во рту, гортани и глотке;

- трахеобронхиальную область, состоящую из трахеи и бронхов, из которых осажденные частицы удаляются цилиарным воздействием;

- альвеолярную область, охватывающую дыхательные бронхиолы, альвеолярные ходы и альвеолы.

Эта классификация была одобрена ICRP [1] и Национальным советом Соединенного Королевства по радиологической защите и измерениям (NCRP) [44] при рассмотрении моделей человеческих дыхательных путей, используемых для вычисления доз ионизирующего излучения, поглощенных в дыхательных путях работников при воздействии радионуклидов.

Модель осаждения, разработанная ICRP, описывает распределение вдыхаемых твердых частиц в различных анатомических областях тела, характерных для возраста и пола субъекта и различных физиологических параметров. Модель осаждения является одним из шести элементов общей модели дыхательных путей человека для радиологической защиты вместе с морфометрией, физиологией дыхания, радиационной биологией, обезвреживанием и дозиметрией.

Место и интенсивность осаждения частиц в дыхательных путях человека определяются механизмами физических процессов, а также морфологическими и физиологическими параметрами дыхательных путей субъекта, вдыхающего частицы.

Существует пять главных механизмов осаждения вдыхаемых частиц:

a) седиментация, обусловленная действием на частицы гравитационных сил;

b) инерционное столкновение, характеризующее поведение массивных частиц в воздухе;

c) задержание, которое имеет место, когда края частицы соприкасаются с поверхностью дыхательных путей, что приводит к ее осаждению;

d) диффузия, обусловленная хаотичным (броуновским) движением малых частиц и

e) электростатическое притяжение (если частицы несут заряд).

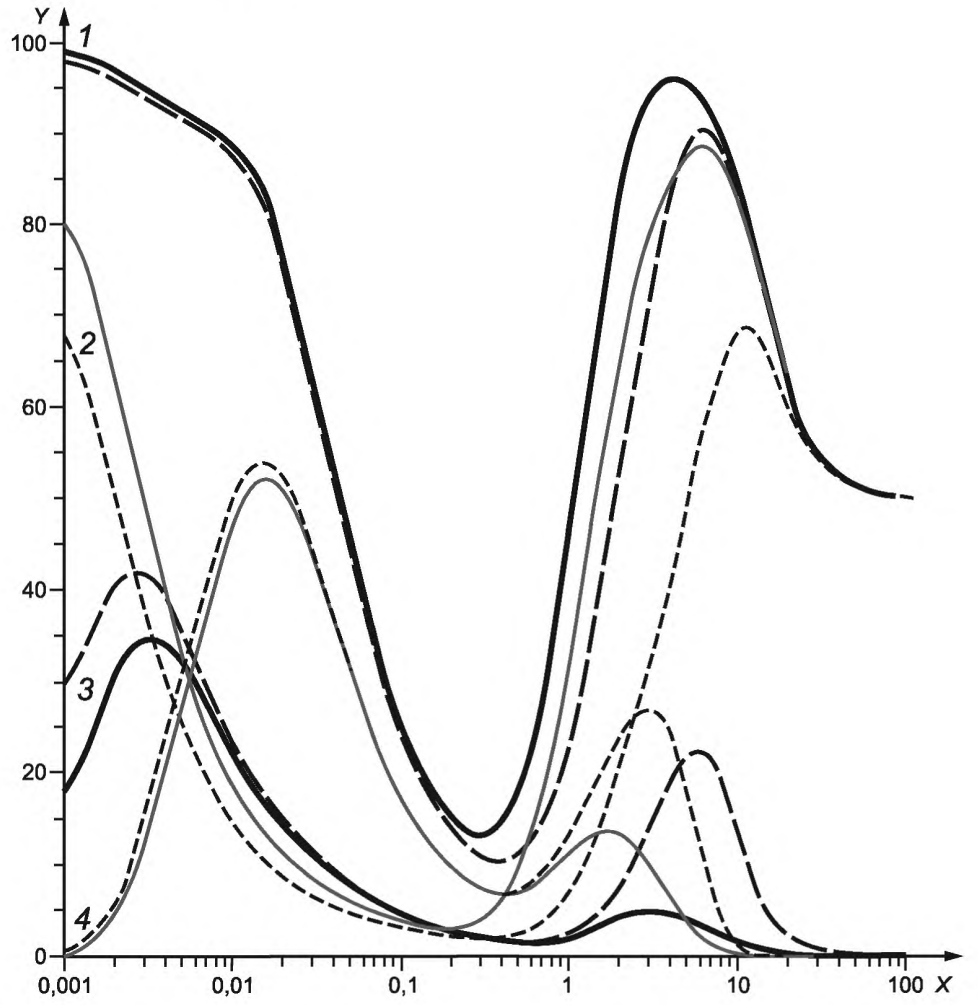
В большинстве случаев последним механизмом пренебрегают, хотя он может влиять, если субъект находится в среде частиц с высоким зарядом. Гигроскопичность частиц также может влиять на их осаждение, усиливая его за счет столкновений и седиментации.

Морфология дыхательных путей и другие физиологические параметры могут сильно изменяться для разных работников, а также в зависимости от типа осуществляемой ими деятельности. Некоторые факторы, в том числе возраст, наличие заболеваний дыхательных путей и пол, могут искажать нормальное строение и функционирование дыхательных путей. Прогнозирование вероятности осаждения частиц в легких обычно основано на усредненных параметрах, и таким образом оно не может охватить диапазон доз аэрозолей, имеющих место для другой группы людей. Однако в отдельных дозиметрических моделях для легких учтены некоторые факторы, вносящие вклад в групповые различия при осаждении частиц и очищении от них (например, анатомические и физиологические параметры осаждения частиц, характерные для различных возрастных и половых групп, и модифицирующие факторы, учитывающие заболевание, имеющееся до осаждения, или пристрастие к курению, влияющие на очищение дыхательных путей от частиц [1]).

На рисунке 1 показаны зависимость общего числа осажденных частиц и доля частиц, осажденных в различных областях дыхательных путей человека, от размера частиц в диапазоне от 1 нм до 100 мкм, полученная с использованием модели ICRP. Кривые приведены для «образцового индивидуума», дышащего через нос или рот, который 1/3 времени провел в сидячем положении, а 2/3 времени — выполняя легкую физическую нагрузку (стандартная рабочая нагрузка [1]).

Как видно из рисунка 1, общее число частиц, осажденных в легких, достигает минимума при аэродинамическом диаметре частиц приблизительно 300 нм. Частицы с таким размером будут слишком большими для эффективной диффузии и слишком малыми для эффективного участия в столкновениях или задержании. Для частиц, размер которых меньше соответствующего минимума на кривой, прогнозируемое число осажденных частиц увеличивается, поскольку при уменьшении диаметра частиц усиливается диффузия. Наночастицы размером более 10 нм осаждаются в первую очередь в альвеолярной области, в то время как частицы с размером менее 10 нм осаждаются в большом количестве в верхних путях и в меньшем количестве в трахеобронхиальной области из-за их очень высокой диффузионной подвижности.

На рисунке 2 показаны прогнозируемые общее число осажденных частиц и доля частиц, осажденных в различных областях дыхательных путей человека, для четырех полидисперсных аэрозолей с логарифмически нормальным распределением частиц по размерам (в каждом случае с GSD, равным двум) для «стандартного» индивидуума и носового дыхания при «стандартной рабочей нагрузке».

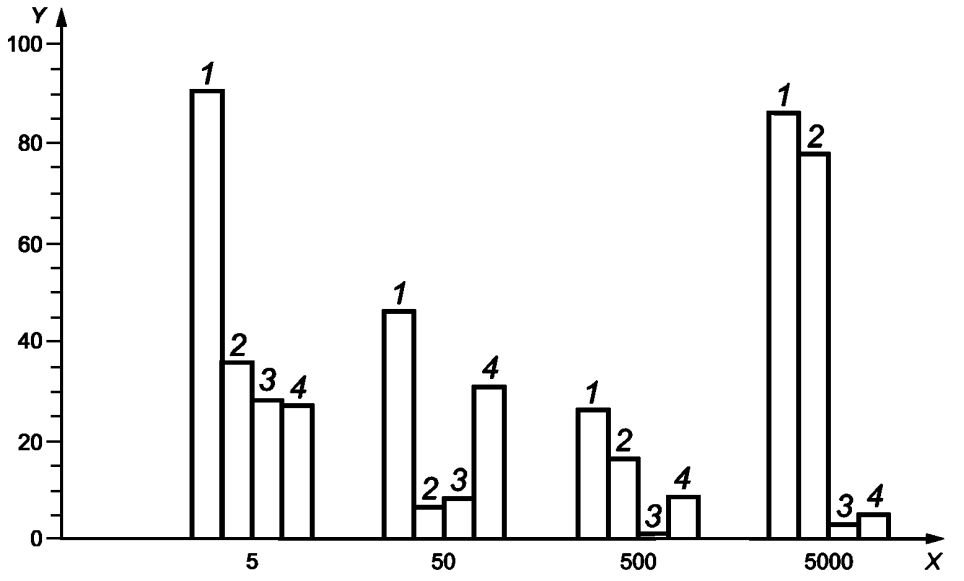


Примечание — Доля осажденных частиц включает также вероятность вдыхания частиц (вдыхаемость). Считается, что индивидуум вдыхает частицы через нос (сплошные линии на графике) или рот (пунктирные линии на графике) и выполняет стандартные рабочие операции [1]. Вычисления были выполнены с использованием программы LUDEP [2].

X — диаметр частицы, мкм; *Y* — доля осажденных частиц от общего содержания аэрозоля в окружающем воздухе, %; *1* — общее число частиц; *2* — доля частиц, осажденных в экстраторакальной области; *3* — доля частиц, осажденных в трахеобронхиальной области; *4* — доля частиц, осажденных в альвеолярной области

Рисунок 1 — Зависимость общего числа и доли осажденных частиц в различных областях дыхательных путей человека от размера частиц

Из рисунков 1 и 2 видно, что значительная доля вдыхаемых наночастиц будет осаждаться в дыхательных путях. Частицы размером более 5 нм осаждаются преимущественно в альвеолярной области легких. Однако прогнозируется большая вероятность осаждения наночастиц в экстраторакальной и трахеобронхиальной областях, особенно частиц размером менее 5 нм. Осаждение частиц в этих областях важно учитывать при изучении заболеваний дыхательных путей, например хронических обструктивных легочных заболеваний (ХОЛЗ) или астмы. Кроме того, осажденные в дыхательных путях частицы могут переместиться в какой-нибудь другой участок тела. Экспериментальные данные подтверждают увеличение вероятности осаждения при уменьшении размера частиц, а также изменение числа осажденных частиц при изменении характера дыхания и уровня нагрузки работника [45], [46]. Было показано, что вероятность осаждения частиц в дыхательных путях выше у лиц, страдающих легочными заболеваниями, такими как ХОЛЗ [47].



Примечание — Доля осажденных частиц включает также вероятность вдыхания частиц (вдыхаемость). Было принято, что индивидуум вдыхал частицы через нос (сплошные линии на графике) или рот (пунктирные линии на графике) и выполнял стандартные рабочие операции [1]. Вычисления были выполнены с использованием программы LUDEP [2].

X — диаметр частиц, вычисленный методом медианы, нм; *Y* — доля осажденных частиц от общего содержания аэрозоля в окружающем воздухе, %; *1* — все осажденные частицы; *2* — доля частиц, осажденных в экстраторакальной области; *3* — доля частиц, осажденных в трахеобронхиальной области; *4* — доля частиц, осажденных в альвеолярной области

Рисунок 2 — Прогнозируемые общее число осажденных частиц и доля частиц, осажденных в различных областях дыхательных путей человека, для полидисперсного аэрозоля с GSD аэродинамического диаметра, соответствующего центральной медиане распределения, равным двум

4.3 Перемещение наночастиц в организме человека

Как было описано выше, доля наночастиц, осажденных при вдыхании в альвеолярной и трахеобронхиальной областях дыхательных путей человека, больше по сравнению с вдыхаемыми частицами большего диаметра. После осаждения наночастицы также могут оставаться в легких дольше, чем более крупные частицы, из-за ослабления очистки и более сильного удерживания. Результаты исследований легких мелких грызунов и клеточных культур показали уменьшение способности в фагоцитозе (поглощении) и очистке от наночастиц макрофагами по сравнению с тонкодисперсными частицами той же самой массы [48], [49]. Было показано при исследовании на крысах и хомяках, что некоторые типы наночастиц (например, диоксида титана, углерода) легче проникают через барьерный слой эпителиальной клетки и входят в интерстициальную ткань легких или кровоток [39], [50]. Попав в кровь, наночастицы могут перемещаться с ней и осаждаться в других органах [40]. Результаты исследований человеческих организмов с использованием меченных радиоактивным изотопом углеродных частиц размером менее 100 нм показали быстрое перемещение наночастиц по большому кругу кровообращения [39], [51]. Метаболический путь вдыхаемых наночастиц может также зависеть от их химического состава; например результаты исследований на крысах показали, что в то время как наночастицы углерода быстро перемещаются по кровотоку и внелегочным тканям [40], при подобных исследованиях с наночастицами металлического иридия было выявлено, что перемещается только небольшая доля наночастиц [31].

При исследовании на крысах наблюдалось перемещение наночастиц по обонятельному нерву в головной мозг после их осаждения в носоглоточной области и дыхательных путях [30]. О возможности подобного механизма перемещения наночастиц в организме человека в настоящее время неизвестно.

Современные дозиметрические модели легких человека (например, ICRP 1994 [1], NCRP 1997 [44]) принимают во внимание размер частиц в прогнозируемых долях для основных областей дыхательных путей (см. рисунок 1). Влияние конкретного размера частиц на их выведение из организма в этих мо-

делях учтено не полностью, поскольку в основу определения скорости выведения частиц из легких или их перемещения в другие органы положена масса частиц, осаждающихся в основных областях дыхательных путей. Таким образом, по данным, имеющимся на момент разработки этих моделей, основанных на скорости выведения частиц в зависимости от их массы, невозможно определить, какие частицы (наночастицы или более крупные) осаждаются в заданной области дыхательных путей. Это может быть областью исследований по дальнейшему развитию модели.

4.4 Физические характеристики наноаэрозолей

4.4.1 Формирование

Наиболее распространенный путь формирования наночастиц — образование в газовой фазе [52], [53]. Этот процесс характеризуется первоначальным этапом образования очень маленьких зародышей из молекулярной фазы. Зародыши постепенно растут за счет коагуляции и/или процессов роста поверхности (гетерогенной конденсации, реакций на поверхности). Механизм всего процесса сильно зависит от количества имеющегося конденсируемого газообразного материала, его термодинамических и химических свойств, а также условий протекания.

Аэрозоль образуется из исходных веществ, которые либо испаряются из емкости с жидкостью или твердым веществом, либо существуют в воздухе как непосредственно смешиваемые химически активные газы. Образование конденсирующегося пара происходит при охлаждении и/или химической реакции исходных газов, приводящей к перенасыщению, достаточно сильному для образования гомогенных зародышей. При высокой скорости образования зародышей, когда будет формироваться облако зародышей высокой плотности, рост частиц будет преимущественно обусловливаться коагуляцией, как, например, в случае кварцевой пыли или сварочных газов, образующихся в пламенных и плазменных процессах. Режим процесса нагревания, а также характеристики материала конденсируемого аэрозоля (такие как вязкость, поверхностная и объемная диффузия) являются основными параметрами, определяющими окончательную морфологию частиц аэрозоля и их внутреннюю структуру. Если частицы аэрозоля все время находятся в жидком состоянии, то они остаются сферическими после коагуляции из-за быстрой коалесценции соударяющихся капель. Если движение вещества внутри частицы подавляется, например из-за резкого понижения температуры в ходе процесса образования частиц, то коалесценция замедляется. Со временем между соударяющимися частицами будут возникать перешейки с последующим образованием агрегатов с сильными внутренними связями. При низкой температуре в конце процесса коагуляция приводит к образованию агломератов, удерживаемых вместе за счет относительно слабых сил Ван-дер-Ваальса или слабых электростатических сил.

При низкой скорости образования зародышей, приводящей к небольшой счетной концентрации вновь образующихся частиц, прямая гетерогенная конденсация аэрозольного пара на поверхностях существующих частиц определяет динамику распределения частиц аэрозоля по размерам. Примером являются конденсируемые пары органических соединений на строительных площадках, образующиеся при асфальтировании дорог. Конденсационный рост может привести к образованию достаточно крупных частиц с диаметром, не попадающим в нанометровый диапазон, даже если общая масса конденсируемого вещества мала.

При гомогенном образовании зародышей скорость их образования будет сильно зависеть от степени насыщения пара и может изменяться на несколько порядков, даже если изменение степени насыщения незначительно. В перспективе при соответствующем неконтролируемом образовании частиц в воздухе рабочей зоны часто бывает достаточно рассмотреть только гомогенное образование зародышей как единственный механизм образования частиц, когда перенасыщение достигает критического значения. Это значение существенно больше единицы, т. е. степени насыщения, необходимой для гетерогенной конденсации пара на имеющиеся поверхности. Во многих высокотемпературных процессах, таких как пламенная обработка сырья (например, окисление тетрахлорида титана в процессе получения диоксида титана), реакция газообразных исходных веществ приводит к образованию новых соединений, критический размер кластеров которых крайне мал, порядка величины диаметра молекул. В данном случае образование зародышей является чисто кинетическим процессом, а скорость образования зародышей аэрозоля равна скорости реакции газообразных исходных веществ. Дальнейший рост частиц происходит преимущественно за счет коагуляции. Похожая ситуация наблюдается при образовании пара над расплавленными металлами, когда исходным веществом аэрозоля является пар металла, в котором происходит образование ядер конденсации при охлаждении или окислении в воздухе. Это самые важные механизмы образования наноаэрозолей.

Если частицы уже присутствуют в воздухе, то в конденсирующемся паре наблюдаются конкурирующие процессы гетерогенной конденсации и образования зародышей. Гетерогенная конденсация конденсируемых веществ будет превалировать, если имеющаяся площадь поверхности больше, чем ожидается при гомогенном образовании зародышей в конкретных термодинамических условиях. В этом случае образование новых частиц (размером диаметра в нанодиапазоне) может быть замедлено. Однако если имеющиеся частицы удаляют из воздуха (например, при фильтрации), то площадь поверхности для гетерогенной конденсации будет уменьшаться и это может привести к увеличению числа наночастиц, сформировавшихся при гомогенной конденсации. Подобные явления могут наблюдаться в рабочей зоне, но точно предсказать их крайне трудно из-за недостатка информации о термодинамических условиях и химическом составе конденсируемой паровой фазы.

Кинетика гетерогенной конденсации пара на уже существующих частицах приводит к увеличению количества вещества конденсируемого пара, приходящегося на единицу массы частиц при уменьшении их размера (обогащение). Поскольку скорость конденсации молекул пара на наноаэрозолях пропорциональна поверхностной концентрации аэрозоля, содержание адсорбированного токсического материала, выраженное в долях наночастиц, пропорционально удельной площади поверхности. Это важно с токсикологической точки зрения, учитывая, например, что полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), тяжелые металлы и другие конденсируемые токсичные вещества обнаруживают в значительных количествах в виде наночастиц, являющихся, таким образом, эффективной формой переноса соответствующих веществ.

4.4.2 Коагуляция

Во многих случаях при образовании наночастиц при высокой температуре бинарная коагуляция является доминирующим процессом роста, определяющим окончательное распределение частиц по размерам. Определяющими параметрами, обусловливающими коагуляцию, являются взаимное перемещение частиц, их размер, счетная концентрация, а также свойства веществ, определяющие перераспределение вещества внутри частиц.

Твердые наноаэрозоли часто представляют собой агломераты, состоящие из большого числа первичных частиц. Примерами являются сажа, образующаяся при горении дизельного топлива, и пыль, образующаяся при сварке. Размер первичных частиц определяется изменениями температуры в ходе процесса их роста. В диапазоне высоких значений температуры соударяющиеся частицы будут коалесцировать до тех пор, пока средняя продолжительность коалесценции между частицами будет мала по сравнению со временем столкновения и временем нахождения в области высокой температуры. Как только система охлаждается, коалесценция ослабевает, и соударяющиеся частицы будут сохранять исходную сферическую форму и размер. Агрегаты и агломераты образуются из этих первичных частиц перед их следующим соударением. Структура растущих агломератов имеет фрактальный характер, а образующиеся аэрозоли — большую удельную площадь поверхности.

Вблизи соответствующих источников наночастиц, например зоны испарения при сварке, массовая концентрация конденсируемого вещества обычно составляет намного больше 1 мг/м^3. Частицы, попадающие в зону дыхания работника, будут претерпевать множественные акты соударений, а распределение частиц по размерам при коагуляции аэрозоля будет стремиться к асимптотическому виду. Это распределение характеризуется постоянным значением GSD и тем, что средний диаметр частиц не зависит от первоначального значения счетной концентрации и размера конденсированных ядер. При асимптотическом виде распределения для исходного монодисперсного распределения частиц по размерам GSD достигает значения приблизительно 1,35 раньше, чем в случае первоначального широкого распределения.

В воздухе реальной рабочей зоны в фоновом количестве может присутствовать пыль, попадающая из других источников; наночастицы могут оседать на частицах этой пыли в результате диффузии. Поскольку коэффициент диффузии наночастиц обратно пропорционален квадрату их диаметра, потери наночастиц за счет диффузии резко уменьшаются при увеличении диаметра, что приводит к значительному увеличению времени удаления. Таким образом, удаление наночастиц за счет их осаждения на частицах грубодисперсной пыли и коагуляция наночастиц являются конкурирующими процессами. Чтобы частицы диаметром 1 мкм выступали в качестве эффективных очистителей от наночастиц, массовая концентрация пыли должна быть более 5 мг/м^3.

4.4.3 Перемещение наночастиц в воздухе

При скорости потока воздуха, преобладающей в рабочей зоне, наночастицы могут рассматриваться как не имеющие инерции. Осаждение частиц на поверхностях, в основном, определяется диффузи-

ей, турбулентной диффузией и термофорезом, но при наличии сильных электростатических полей с высокой напряженностью и заряженных частиц может наблюдаться и электрофорез. Количественно осаждение можно оценить с помощью так называемой скорости осаждения, характеризующей соотношение между скоростью перемещения частиц к поверхности и концентрацией частиц на ней. Скорость осаждения зависит от размера частицы и структуры турбулентного пограничного слоя потока у поверхности. При небольшом размере частиц и в застойном воздухе диффузионный пограничный слой образуется только за счет броуновского движения частиц. Градиент содержания в этом случае более ровный по сравнению со средним градиентом содержания, возникающим в турбулентных условиях. В данном случае завихрения турбулентного потока проникают в ламинарный пограничный слой случайно, перенося частицы ближе к стенам, таким образом, уменьшая расстояние, на котором частицы могли быть захвачены броуновской диффузией перед тем, как достигнуть стены. По этой причине скорость осаждения частиц будет больше для турбулентного потока воздуха.

Однако в целом для наночастиц (и ультрамелких частиц) будет характерна очень низкая скорость осаждения на поверхностях. Таким образом, однажды попав в воздух, наночастицы в рабочей зоне будут долго в нем находиться.

4.5 Физиологическое обоснование определения наночастиц и наноаэрозолей

4.5.1 Общие положения

Хотя к наночастицам обычно относят частицы размером менее 100 нм, в настоящее время имеется недостаточно информации о поведении частиц и биологических взаимодействиях для установления стандартизованного термина «наночастица» или «наноаэрозоль» в отношении влияния на здоровье человека. Перед установлением стандартизованных терминов должны быть решены три проблемы.

4.5.2 Определения диаметра частиц с учетом биологических особенностей

Диаметр не является абсолютной мерой характеристик частиц, но зависит от метода измерений. Проникание частиц и их осаждение в дыхательных путях традиционно описывали в терминах аэродинамического диаметра частиц, определяемого как диаметр сферы плотностью 1000 кг/м^3, которая проявляет аналогичное аэродинамическое поведение, что и исследуемая частица. Однако при диаметре менее приблизительно 500 нм поведение частиц в большей степени определяется диффузией, чем аэродинамикой. Таким образом, в нанометровом диапазоне более уместно определять диаметр частиц в показателях диффузионных характеристик. Диаметр электрической подвижности, определяемый как диаметр сферической частицы с той же самой электрической подвижностью, что и исследуемая частица, дает хорошее представление о диффузионных характеристиках и сравнительно прост для измерения. Этот диаметр может оказаться подходящим для описания частиц в нанометровом диапазоне, где вероятность осаждения и последующая биологическая реакция будут зависеть от параметра, равного или приближающегося к значению диаметра электрической подвижности. Однако вероятно, что форма и, возможно, плотность некоторых частиц будет обусловливать их поведение в дыхательных путях, которое нельзя прогнозировать на основе диаметра электрической подвижности. Например, до сих пор не ясно, как диаметр электрической подвижности связан с физическими свойствами углеродных нанотрубок и как они будут вести себя при последующем вдыхании.

4.5.3 Важность размера частиц с биологической точки зрения

Принято ограничивать размер наночастиц сверху значением 100 нм, хотя он обычно не связан с поведением частиц в дыхательных путях после их осаждения. В отношении вопросов здоровья человека можно дать определение наночастиц, основанное на вероятности их осаждения в легких [см. рисунок 1, кривые для доли частиц, осажденных в альвеолярной области (вдыхание через нос и рот)].

Кроме того, соответствующее определение может потребоваться для учета особенностей влияния размера и других физико-химических свойств частиц на их перемещение после осаждения. При диаметре частиц менее 200—300 нм их физические свойства будут не только определяться размером, но и изменяться. При уменьшении размера частиц кривизна поверхности, расположение (и доля) атомов на поверхности частицы и зависящие от размера квантовые эффекты, такие как квантовое ограничение, в значительной степени определяют их поведение. Эти свойства могут быть выражены у частиц размером значительно больше 100 нм, включающих составляющие размером менее 100 нм, таких как агломераты наночастиц с малыми фрактальными размерами.

4.5.4 Важность образования агломератов/агрегатов наночастиц

В настоящее время неизвестно, одинаковым или разным биологическим действием обладают отдельные наночастицы, осажденные в дыхательных путях, и крупные агломераты или агрегаты наночастиц, состоящие из такого же объема вещества. Если агломераты или агрегаты наночастиц полностью

разрушаются при осаждении, то вероятно, что результирующее биологическое воздействие будет подобно воздействию отдельных наночастиц. Таким образом, если биологическая реакция связана с площадью поверхности осажденного аэрозоля, то для заданного объема вещества реакция на осажденные агломераты/агрегаты с открытой фрактально-подобной структурой, вероятно, будет аналогична реакции на отдельные частицы в эквивалентных дозах. С другой стороны, если биологическая реакция на осаждение частиц определяется их диаметром (как, должно быть, происходит в случае с перемещением частиц), то, вероятно, что реакция на отдельные наночастицы, осажденные в дыхательных путях, будет отличаться от реакции на эквивалентную дозу агломератов/агрегатов, которые не разделяются при осаждении. При внедрении санитарно-гигиенического контроля воздействия наночастиц, содержащихся в воздухе рабочей зоны, на здоровье работника, необходимо разработать нормативы предельно допускаемых содержаний и стандартные образцы наночастиц и их агломератов/агрегатов для обеспечения достоверности получаемых при контроле результатов с учетом того, что результирующее влияние на здоровье зависит от размера частиц, осажденных в дыхательных путях.

4.5.5 Заключение

Пока не будет получена подробная информация по этим трем вопросам, представляется целесообразным оставить номинальное определение термина «наночастица» как частицы с диаметром менее 100 нм и термина «наноаэрозоль» как аэрозоля, состоящего из отдельных или сгруппированных наночастиц и наноструктурированных частиц. Однако необходимо учитывать, что эти определения подходят не для каждого случая и может потребоваться их модификация с учетом дальнейших исследований и специфических свойств частиц, особенно если начинают исследование вновь созданных наноматериалов, чтобы обеспечить более глубокое понимание потенциальной опасности для здоровья, которую они могут представлять.

5 Источники наноаэрозолей в производственной среде

Наибольшая распространенность наноаэрозолей в рабочих зонах связана с формированием частиц в процессе образования зародышей и конденсации. Все высокотемпературные процессы (такие как рафинирование и обработка, термическое распыление, сварка, резка и шлифовка металлов) приводят к образованию частиц металла и/или оксидов металла небольшого размера, с большой удельной площадью поверхности и во многих случаях низкой растворимостью. Процессы горения также приводят к формированию наночастиц через реакции в паровой фазе и образованию зародышей (конденсации). Размер частиц зависит от условий образования, хотя первичные частицы будут в основном иметь диаметр от 10 до 50 нм. Если содержание первоначально образующихся частиц высокое, то они быстро коагулируют друг с другом с образованием агломератов, которые могут иметь размеры, превышающие установленные для наночастиц. Однако вероятно, что эти открытые (фрактального типа) агломераты первичных частиц после осаждения в дыхательных путях будут обнаруживать значительное сходство в поведении с наночастицами. Частицы, генерируемые из точечных источников (таких как сварка), скорее всего, будут быстро коагулировать, а если источник рассеянный (например, при рафинировании металлов), то коагуляция будет быстро ослабевать, что во многих случаях приводит к более высокой доле частиц нанометрового диапазона. Простые оценки показывают, что уменьшение содержания частиц на 50 % ожидается через 20 с из-за коагуляции при счетной концентрации частиц 10^{14} м$^{-3}$, а при счетной концентрации частиц 10^{10} м$^{-3}$ такое же уменьшение будет происходить за 55 ч [28].

Группа высокотемпературных процессов, предназначенных для создания аэрозолей, имеющих большую удельную площадь поверхности, включает образование сажи, наноразмерных частиц диоксида титана, пыли диоксида кремния и оксида алюминия. Хотя продукты, образующиеся в этих процессах, представляют собой порошки с агломератами частиц размером более 100 нм, удельная площадь поверхности этих агломератов может быть более 300 м^2/г. Другие материалы с большой удельной площадью поверхности, такие как рутениевая и палладиевая чернь (а также некоторые формы диоксида титана с большой удельной площадью поверхности), получают методами мокрой химии, но затем используют их в виде сухих порошков.

Кроме существующих технологий и процессов, связанных с наночастицами, развивающаяся область нанотехнологии приводит к внедрению новых процессов и материалов. В нанотехнологиях используют материалы и устройства на основе структур с размером в нанодиапазоне с уникальными физическими и химическими свойствами, и часто они связаны с получением и применением наноколлоидов и наночастиц. Новые технологии смогут найти широкое применение от электроники нового поколе-

ния до получения изображения в медицине, доставки лекарств к месту действия в организме и косметики. Коммерческий интерес к нанотехологиям высок, при этом многие промышленные предприятия начинают выходить на серийный выпуск продукции и внедрять нанотехнологии в серийном производстве промышленных и коммерческих продуктов нового поколения. Многие сырые зернистые материалы, применяемые в нанотехнологии, представляют собой нерастворимые частицы наноразмерного диапазона с необычным строением и активной поверхностью.

При обработке и применении материалов, состоящих из наночастиц или их содержащих, необходимо рассматривать вероятность попадания наноаэрозолей в воздух («пылевидность» материала). При обработке порошков наночастиц будут образовываться агломераты и, возможно, высвобождаться отдельные частицы. Скорость высвобождения наноаэрозоля будет зависеть от интенсивности движения воздуха во время обработки порошка и его природы. Хотя о выделении наноаэрозолей порошками известно очень мало, физические и химические свойства материала, скорее всего, будут иметь большое значение при определении того, насколько легко порошок переходит в аэрозольное состояние.

Наночастицы, включенные в твердую матрицу, вряд ли будут высвобождаться при обработке таких материалов, хотя это возможно, если матрицу подвергают интенсивному механическому и термическому воздействию, например при резке материала или его измельчении. Жидкие суспензии с наночастицами не будут оказывать прямого воздействия при вдыхании. Однако тонкое распыление таких суспензий будет приводить к образованию наноаэрозолей. В принципе, частицы могут повторно попасть в воздух из сухих осадков, хотя есть сомнения, будут ли возмущения и движение воздуха достаточно интенсивными, чтобы в него попало большое число дискретных частиц. Подобным образом в некоторых случаях повторное попадание наночастиц из отложений порошков наночастиц в воздух может привести к образованию наноаэрозолей.

Примеры потенциальных источников некоторых групп наноаэрозолей в производственной среде приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Примеры потенциальных источников наноаэрозолей в производственной среде

Группа аэрозолей	Источник
Аэрозоли, образующиеся в высокотемпературных процессах	Рафинирование металлов — в целом Плавка алюминия Плавка стали Плавка железа Гальванизация Сварка Резка Резка металлов — в пламени высокотемпературной горелки Резка металлов — лазерная Термическое распыление покрытия Приготовление пищи Применение горячего воска
Аэрозоли, образующиеся при горении	Дизельные двигатели Бензиновые двигатели Газовые двигатели Сжигание (например, топлива на электростанциях, при отоплении, при кремации) Газовые отопительные приборы
Аэрозоли в воздухе замкнутых помещений	Аэрозоль, образующийся в результате реакций газообразных/парообразных выделений оргтехники, моющих средств и строительных материалов с водой, озоном и другими газами/парами Попадание аэрозолей из атмосферы
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

Окончание таблицы 1

Группа аэрозолей	Источник
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

6 Оценка воздействия наноаэрозолей на работников промышленных предприятий

6.1 Способы оценки воздействия

6.1.1 Введение

Применение альтернативных показателей воздействия аэрозолей необходимо рассматривать в тех случаях, когда между влияниями на здоровье и свойствами аэрозоля существуют другие взаимосвязи, кроме зависимости от массовой концентрации. Некоторые из этих воздействующих величин трудно измерить прямым методом, и может потребоваться их определение путем оценки других легко измеряемых величин. Применение большинства методов ограничено продолжительностью проведения измерений, например, рабочей смены. Более того, большинство имеющихся средств измерений и устройств отбора проб не совсем пригодны для использования в качестве индивидуальных устройств.

Возможности получения количественной оценки и характеристик воздействия наноаэрозолей на конкретного работника промышленного предприятия с помощью прямых измерений ограничены ввиду отсутствия соответствующих приборов. Однако использование стационарных устройств, работающих «на месте» в сочетании с анализом проб, собранных за короткое время с помощью индивидуальных пробоотборников, в соответствии с подходящей методикой, может быть полезно для получения соответствующих данных по воздействию наноаэрозолей на работников.

Возможность применения данных, полученных с использованием стационарных пробоотборников и кратковременного отбора проб, для оценки воздействия на работников ограничена из-за изменений характеристик аэрозолей в зависимости от расстояния от источника, приводящих к пространственным и временным изменениям массы аэрозоля и счетной концентрации. Поскольку высокотемпературные процессы, приводящие к образованию зародышей частиц, могут вызвать изменения скорости выделения наночастиц и их содержания, то может иметь место изменение во времени массы, счетной концентрации и распределения частиц по размерам. Изменчивость этих параметров во времени, а также наличие нескольких источников выделения наночастиц в рабочих зонах и движений воздуха, вызванных принудительной вентиляцией, будут также отражаться на их изменениях в пространстве. Кроме того, работники часто перемещаются из одной рабочей зоны в другую, что приводит к сложным картинам пребывания в выбранных местах отбора проб. Вследствие этого характеристики воздействия аэрозолей, определенные в фиксированных точках, не могут быть однозначно применены для оценки воздействия на конкретного работника без тщательного рассмотрения.

Для облегчения сравнения данных по воздействию наноаэрозолей следует также применять общепринятый способ представления результатов оценки воздействия на конкретного работника в виде среднесменных значений для восьмичасовой смены [54]. Вследствие этого, по возможности, результаты оценки воздействия, полученные на основе кратковременных измерений, должны быть пересчитаны на рабочую смену путем вычисления средневзвешенного по времени значения. Во всех случаях, когда целью исследований является кратковременное воздействие, документируют продолжительность и привязку измерений ко времени. При оценке воздействия на основе кратковременных измерений рекомендуется временной интервал 15 мин в соответствии с обычно используемым в области промышленной гигиены.

6.1.2 Рассмотрение способов оценки воздействия

Поскольку оценку воздействия на конкретного работника преимущественно проводят по данным, полученным с использованием стационарных пробоотборников, должны быть учтены некоторые факторы до и во время проведения оценки воздействия. В таблице 2 приведены эти факторы и примеры пригодных приборов.

Таблица 2 — Факторы, рассматриваемые до и во время проведения отбора проб

Фактор	Цель	Средства
Источник	Идентификация и определение местонахождения в рабочей зоне одного/нескольких источника(ов) образования наноаэрозолей или идентификация аэрозолей, попадающих в рабочую зону из окружающей среды для выбора мест(а) отбора проб	Конденсационные счетчики частиц (CPC); регистрация наблюдений за деятельностью, приводящей к выделению наноаэрозолей
Условия вентиляции	Регистрация характеристик потока воздуха и перемещения аэрозолей в рабочей зоне	Дымовая трубка; анемометры; индикаторный газ. Регистрация наблюдений за открытием дверей и т. д.
Деятельность в рабочей зоне	Интерпретация данных, полученных с помощью приборов с прямым отсчетом для обнаружения изменений характеристик воздействия	Протоколы наблюдения: регистрация наблюдений за деятельностью, приводящей к образованию наноаэрозолей; CPC
Деятельность работника	Интерпретация различий в содержании аэрозолей в пространстве с учетом времени их нахождения в разных местах	Протокол наблюдения: регистрация наблюдений за местонахождением работников относительно источника выделения наноаэрозолей/места отбора проб

Выбор подходящего места или мест отбора проб является основным фактором для надежной интерпретации данных при оценке воздействия на конкретного работника. Во-первых, должны быть идентифицированы источники выделения наноаэрозолей, находящиеся в рабочей зоне. При наличии одиночных и множественных источников необходимо установить связь между выделением аэрозоля и деятельностью, осуществляемой в рабочей зоне. Кроме того, необходимо проверить, влияют ли внешние источники (например, промышленная деятельность, дорожное движение и т. д.) на содержание аэрозолей в воздухе замкнутого помещения. Следует определить фоновое содержание аэрозолей. С этой целью можно использовать портативные средства измерений счетной концентрации частиц, такие как конденсационные счетчики (CPC), при условии, что существует хорошее соотношение между генерируемым аэрозолем с размерами частиц в пределах рабочего диапазона CPC и наночастицами в воздухе.

Во-вторых, должны быть известны действительные характеристики потока воздуха, и в идеале они должны непрерывно контролироваться, поскольку они будут определять пространственную, а также временную изменчивость аэрозолей. Воссоздают и в идеале контролируют структуру реального потока воздуха, поскольку она будет определять изменения содержания аэрозолей в пространстве и времени. Предпочтительно получить визуальное отображение воздушных потоков. Однако наиболее подходящие для этого приборы, генератор дыма или дымовую трубку, нельзя использовать одновременно с измерениями, поскольку они представляют собой генератор аэрозоля. Во время измерений характеристики потока также могут быть определены на основе графиков зависимости скорости потоков воздуха от времени, предпочтительно измеренной с помощью анемометров направленного действия. Однако этот подход является затратным с точки зрения времени и прилагаемых усилий. Результаты определения условий вентиляции с использованием индикаторного газа дают некоторую общую информацию о движении воздуха, например о кратности воздухообмена, но не конкретную информацию о направлениях и флуктуациях потока воздуха. Характеристики потока воздуха, например его направление по отношению к источнику наночастиц и месту отбора проб, очень важны для выбора места отбора проб или интерпретации воздействия наноаэрозолей на работника. В целом место отбора проб должно по возможности наиболее точно отражать местоположение работника, хотя громоздкое оборудование может его загородить, в связи с чем потребуется выбор другого места отбора проб (выше или ниже по потоку от источника).

При оценке воздействия наблюдают за всеми видами деятельности в рабочей зоне для получения дополнительной информации, которая может быть полезной при интерпретации результатов, полученных с использованием стационарных пробоотборников. Дополнительная информация может относиться к другим видам деятельности, приводящей к образованию наночастиц, например использование ручного инструмента, выхлопы двигателя автопогрузчика с вилочным захватом, курение или вторичные

источники, такие как повторное попадание осевших аэрозолей в воздух в результате движений работника, его действий или движений воздуха, вызванных автотранспортным средством. Хотя повторно в воздух будут попадать относительно более крупные частицы, они могут участвовать в захвате наночастиц из него.

И наконец, следует контролировать изменения в положении работника относительно источника и пробоотборника во время перерывов в отборе проб. Усредненные в соответствии со своими весами результаты многократных отборов проб в нескольких точках могут быть использованы для оценки воздействия на конкретного работника.

6.1.3 Отбор проб

Как описано в 6.1.1, не существует специальных устройств для определения всех необходимых характеристик воздействия наноаэрозолей на конкретного работника. В таблице 3 приведен перечень существующих приборов и методик определения характеристик наноаэрозолей.

Таблица 3 — Общедоступные приборы и методики контроля воздействия наноаэрозолей

Показатель	Прибор	Комментарий
Масса	Индивидуальный пробоотборник для селективного по размерам отбора частиц	В настоящее время не существует приборов, работающих в оперативном режиме, обеспечивающих определение фракции частиц с размером менее 100 нм. Необходим независимый анализ гравиметрическими или химическими методами. Масса может быть определена по результатам определения фракционного состава (см. ниже)
	Стационарный пробоотборник для селективного по размерам отбора частиц	Единственными приборами для определения частиц размером менее 100 нм являются каскадные импакторы
	Вибрационные микровесы с коническим элементом (TEOM)	Чувствительные устройства непрерывного измерения в режиме реального времени, такие как вибрационные микровесы с коническим элементом (TEOM), могут применяться для измерений массовой концентрации наноаэрозолей при наличии входной насадки, обеспечивающей селективный отбор частиц в соответствии с их размером.
	Сканирующий (пошаговый) классификатор подвижности частиц (SMPS)	Определение счетной концентрации частиц в режиме реального времени селективное относительно их размера (диаметра подвижности). Данные могут быть представлены в единицах массовой концентрации аэрозоля, только если известны или предполагаются форма и плотность частиц
	Электрический импактор низкого давления (ELPI)	Определение поверхностной концентрации частиц в режиме реального времени, селективное по размерам (аэродинамического диаметра). Результаты могут быть представлены в единицах массовой концентрации аэрозоля, только если предполагаются и известны заряд и плотность частиц. Пробы, содержащие частицы определенных размеров, затем могут быть проанализированы независимо
Число частиц	Конденсационный счетчик частиц (CPC)	Конденсационные счетчики частиц обеспечивают измерение счетной концентрации частиц в режиме реального времени с диаметром в пределах рабочего диапазона измерений. Без устройства предварительного разделения частиц по размерам счетчики не будут селективны по отношению к частицам с размером в нанодиапазоне (в настоящее время не существует устройств для предварительного разделения наночастиц)
	Сканирующий (пошаговый) классификатор подвижности частиц (SMPS)	Определение счетной концентрации частиц в режиме реального времени, селективное по размерам (диаметра подвижности)

Окончание таблицы 3

Показатель	Прибор	Комментарий
Число частиц	Электрический импактор низкого давления (ELPI)	Определение поверхностной концентрации частиц в режиме реального времени, селективное по размерам (аэродинамического диаметра). Результаты могут быть представлены в единицах счетной концентрации. Пробы, содержащие частицы определенных размеров, затем могут быть проанализированы независимо
	Оптический счетчик частиц	Эти счетчики нечувствительны по отношению к частицам диаметром менее приблизительно 100—300 нм и поэтому непригодны для контроля содержания наночастиц
	Электронный микроскоп	Анализ проб под электронным микроскопом в автономном режиме может обеспечить информацию о счетной концентрации частиц аэрозоля определенного размера
Площадь поверхности	Сканирующий (пошаговый) классификатор подвижности частиц (SMPS)	Определение счетной концентрации частиц в режиме реального времени, селективное по размерам (диаметра подвижности). В некоторых случаях результаты могут быть пересчитаны в единицы площади поверхности частиц аэрозоля. Например, показано, что диаметр подвижности свободных агломератов хорошо соотносится с проецируемой площадью поверхности [3]
	Электрический импактор низкого давления (ELPI)	Определение поверхностной концентрации частиц в режиме реального времени, селективное по размерам (аэродинамического диаметра). При размере частиц более 100 нм площадь активной поверхности нельзя напрямую соотнести с геометрической площадью поверхности. Пробы, содержащие частицы определенных размеров, затем могут быть проанализированы независимо
	Параллельное использование SMPS и ELPI	Разности измеренных диаметров аэродинамического и подвижности частиц могут быть использованы для оценки фрактальных размеров частиц, которые затем применяют при оценке площади поверхности
	Диффузионный нагнетатель	Измерение площади активной поверхности частиц в режиме реального времени. При размере частиц более 100 нм площадь активной поверхности нельзя напрямую соотнести с геометрической площадью поверхности. Следует отметить, что не все серийно выпускаемые диффузионные зарядные устройства имеют на выходе сигнал, проградуированный в единицах активной площади поверхности частиц при размере частиц менее 100 нм. Диффузионные нагнетатели селективны только по отношению к наночастицам, если вместе с ними на входе используют подходящие устройства предварительного разделения
	Электронный микроскоп	Анализ проб в автономном режиме с помощью электронного микроскопа может обеспечить информацию о площади поверхности частиц относительно их размера. Анализ на ТЕМ обеспечивает прямое определение площади проекции собранных частиц, которая может быть связана с геометрической площадью для некоторых форм частиц

Существуют приборы для измерений массовой концентрации наноаэрозолей в области дыхания работника, которые могут быть использованы для определения средневзвешенных по времени значений массовой концентрации. Однако в настоящее время не существует приборов, с помощью которых

можно было бы контролировать массовую концентрацию исключительно наночастиц в области дыхания работника. Поэтому стационарные или переносные пробоотборники следует использовать только в том случае, если необходимо измерить долю наночастиц. Существенное значение для связи полученных результатов с оценкой уровня воздействия на конкретного работника имеет информация о месте отбора пробы по отношению к источнику, о движении воздуха и местонахождении работника.

Некоторые приборы для измерения поверхностной концентрации частиц рассмотрены в 6.2.3. Однако методы с использованием результатов большого числа измерений могут дать предварительные данные об уровне воздействия на основе площади поверхности с минимальными дополнительными усилиями.

Химическая и физическая природа наноаэрозолей может быть установлена при анализе в автономном режиме. Структура, размер и форма частиц могут быть определены методами электронной микроскопии (на SEM и TEM). Однако эти методы анализа очень чувствительны по отношению к уровню загрузки пробоотборника, поэтому для их применения необходимо тщательно подбирать продолжительность отбора проб (см. приложение А). В качестве альтернативы для анализа, проводимого в автономном режиме, можно использовать индивидуальные пробоотборники, т. к. при этом отбор пробы в зоне дыхания может легко регулироваться с целью получения необходимого для проведения анализа максимального уровня загрузки. Электронную микроскопию часто используют в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской или спектрометрической системой детектирования для дополнительной идентификации химических соединений.

6.1.4 Другие аспекты

Другие аспекты отбора проб, кроме выбора места и методики отбора проб, т. е. подбор работников или рабочих мест, время и продолжительность отбора проб, будут в значительной степени определяться наличием информации о характеристиках приборов, данных (имеющихся или предполагаемых) об изменении интенсивности выделения наноаэрозолей и денежных средств, необходимых для проведения исследования.

6.1.5 Резюме

Каждый из методов измерений, описанных выше, имеет свои недостатки, но при их использовании в сочетании может быть получено первоначальное представление о присутствии наноаэрозолей в рабочей зоне. Могут быть идентифицированы источники выделения наночастиц, оценена счетная концентрация и площадь поверхности наночастиц в определенном диапазоне размеров, а также, на основе выборочных проб, могут быть определены некоторые характеристики наночастиц. Наблюдения во время измерений в условиях применения необходимы для установления связи между результатами измерений и различными явлениями.

Исследования показали, что в рабочей зоне происходят изменения счетной концентрации и распределения частиц по размерам в пространстве. Поэтому использование стационарных пробоотборников в фиксированных местах ограничивает возможность интерпретации результатов исследования воздействия на работников, перемещающихся во время отбора проб. Даже для работников, находящихся на фиксированных рабочих местах, интерпретация результатов, полученных с помощью стационарных пробоотборников, может быть в значительной степени неточной. Однако обнаружить наноаэрозоли в рабочей зоне и оценить их потенциальное воздействие можно, применяя способы, описанные выше.

6.2 Методы получения характеристик ансамблей частиц

6.2.1 Общие положения

Методы оценки и контроля параметров аэрозоля реагируют на многие частицы одновременно, как при анализе в режиме реального времени, так и в автономном режиме [55]. Чаще всего это наиболее подходящий и экономически эффективный метод для мониторинга воздействия аэрозолей с использованием компактных и надежных измерительных приборов. Однако, исходя из описания, эти методы позволяют получить характеристики аэрозолей, усредненные для всех частиц, поэтому они не могут подходить для каждого конкретного случая.

6.2.2 Массовая концентрация

Хотя имеются данные, свидетельствующие о том, что массовая концентрация является не подходящей мерой воздействия для большинства наноаэрозолей, необходимо руководство по методикам измерений, основанным на определении массы частиц, разработанным с учетом актуальных нормативов по отбору проб и принятой методологии. Когда известно, какую фракцию частиц аэрозоля необходимо отобрать, требуется устройство предварительного разделения частиц по размерам, обеспечивающее прохождение этой фракции и удаление частиц других размеров из потока воздуха. Использование тако-

го устройства часто не влияет на последующий анализ, что позволяет выбрать наиболее подходящий метод анализа. Например, при анализе отобранной пробы может быть определена масса частиц, площадь их поверхности или счетная концентрация, с помощью оптического датчика непрерывного действия или анализатора полунепрерывного действия. В некоторых случаях можно выбрать метод анализа, включающий предварительное разделение частиц.

Если измеряют поверхностную концентрацию частиц, а их рост обусловлен кумуляционным режимом, то массовая концентрация частиц аэрозоля субмикрометровых размеров также будет определяться этим режимом. В этом случае представляется логичным отбирать аэрозоль с помощью устройства предварительного разделения частиц по размерам, задерживающего частицы размером более 1 мкм. Однако если необходимо отобрать частицы размером менее 100 нм, то потребуются устройство предварительного разделения и аналитические средства, адаптированные к этому требованию.

Ожидается, что массовая концентрация наночастиц будет низкой, по крайней мере, по сравнению с таковой для соответствующей респирабельной фракции. Это, вероятно, будет также справедливо и для аэрозолей, образующихся в высокотемпературных процессах (например, паров при литье металла), причем наибольший вклад в массовую концентрацию будет за счет частиц размером менее 1 мкм. В связи с этим для получения достаточного количества материала для последующего анализа необходим высокий расход при отборе проб, и вряд ли даже лучшие из имеющихся в настоящее время побудителей расхода для индивидуального отбора проб (с максимальным расходом воздуха от 10 до 15 л/мин) можно широко использовать, кроме случаев, когда, например, предел количественного определения метода анализа очень низкий, что возможно реализуется при использовании приборов с прямым отсчетом.

Для отбора пробы с массой наноаэрозолей, превышающей предел количественного определения метода анализа, необходимы, таким образом, стационарные устройства с высоким расходом. Хотя такие устройства массивны, громоздки и работают при напряжении в сети переменного тока от 115 до 230 В, сам пробоотборник (устройство предварительного разделения частиц по размерам и фильтродержатель) может быть относительно компактным, если он предназначен для отбора пробы частиц размером менее 100 нм в один этап. В некоторых случаях это позволит облегчить размещение пробоотборника в зоне дыхания работника.

В настоящее время не существует серийно выпускаемых пробоотборников для отбора частиц аэрозолей размером менее 100 нм в производственной среде. В принципе для отбора частиц аэрозоля размером менее 100 нм можно использовать существующие приборы, такие как импакторы или циклоны, но при достаточно высоких значениях расхода воздуха, хотя работа пробоотборника в таких условиях должна быть оценена на соответствие установленным требованиям. В качестве альтернативы можно использовать каскадный импактор низкого давления с границей отделения фракции 100 нм.

6.2.3 Поверхностная концентрация частиц

Хотя ранее площадь поверхности зернистых материалов определяли в автономном режиме методом BET [33], в настоящее время приборы, пригодные для определения площади поверхности аэрозоля в рабочей зоне, недоступны для широкого потребления. Метод BET довольно успешно использовали для определения площади поверхности аэрозоля. Однако для анализа этим методом необходимо отбирать достаточно большое количество вещества, а на измерения влияют пористость частиц (в большей или меньшей степени) и подложка для отбора и удержания частиц, особенно, если количество отбираемого вещества мало. Первый прибор, сконструированный специально для определения площади поверхности аэрозоля, — эпифаниометр [56]. Этим прибором определяют Фуксову, или активную, площадь поверхности частиц аэрозоля на основе измерения скорости присоединения радиоактивных ионов. До сих пор неизвестно, каким образом взаимосвязаны площадь активной поверхности частиц и их влияние на здоровье, проявляющееся в результате воздействия при вдыхании. При размере частиц менее 100 нм активная поверхность является функцией квадрата диаметра частиц, и, таким образом, ее, вероятно, можно использовать в качестве показателя площади внешней поверхности наночастиц. Однако при размере частиц более приблизительно 1 мкм активная поверхность является функцией диаметра частиц, и соответствие с реальной площадью поверхности не соблюдается [57]. Измерение площади активной поверхности обычно не чувствительно к пористости частиц. Однако эпифаниометр не совсем подходит для широкого использования из-за применения радиоактивного источника.

Аналогичный принцип измерений может быть реализован в аэрозольном диффузионном нагнетателе/электрометре. В приборах для непрерывного контроля площади поверхности диффузионно заряженных аэрозолей эта комбинация реализована в измерении скорости присоединения положительно

заряженных униполярных ионов к частицам, на основании которой затем делают выводы относительно площади активной поверхности частиц [58]. После наведения заряда, обычно с использованием коронного разряда, аэрозоль собирают на HEPA фильтр и в чувствительном электрометре измеряют заряд аэрозоля на единицу объема отобранного воздуха. Другие способы наведения заряда аэрозоля могут быть использованы для изучения химического состава поверхности частиц аэрозоля. Например, фотоэлектрическое наведение заряда с использованием источника УФ-излучения дает возможность количественно определить присоединенные полициклические ароматические углеводороды [59], [60].

В зависимости от способа наведения заряда возникает возможность выявить ошибки при отборе проб, если частицы отобранного аэрозоля уже заряжены или велика вероятность наличия множественных зарядов на одной частице. В настоящее время имеется мало данных о проведении исчерпывающих проверок серийно выпускаемых приборов в условиях применения [61]. Однако проверка в лабораторных условиях серийно выпускаемого диффузионного зарядного устройства показала, что полученные результаты измерений площади поверхности частиц хорошо коррелируют с результатами измерений площади поверхности на ТЕМ для частиц аэрозоля диаметром подвижности менее 100 нм [62]. С помощью устройства наведения заряда аэрозоля конкретной конструкции были получены результаты, соответствующие реальной площади поверхности аэрозоля, осажденного в легких [63]. При использовании диффузионного устройства наведения заряда на частицы размером более 100 нм были получены заниженные значения площади поверхности. В качестве альтернативы вместо измерения площади поверхности частиц аэрозоля можно получить распределение частиц аэрозоля по размерам и оценить усредненное по площади поверхности распределение на основе предполагаемой конкретной формы частиц. Подробное описание подходящих методов измерений приведено в 6.3.

Допуская, что распределение частиц аэрозоля по размерам хорошо воспроизводится унимодальным логарифмически нормальным распределением, можно охарактеризовать такое распределение и поверхностную концентрацию частиц по трем независимым измерениям. Было предложено [64] одновременно измерять три величины: массовую и счетную концентрации частиц аэрозоля и их заряд. Если градуировочная характеристика каждого прибора известна, то могут быть применены методы минимизации для оценки параметров логарифмически нормального распределения значений каждой из этих величин, и по полученным данным может быть вычислена площадь поверхности аэрозоля. Преимущество методики состоит в том, что счетную, массовую концентрации частиц и площадь их поверхности измеряют одновременно. Однако должны быть сделаны необходимые допущения относительно распределения заряда на отбираемых частицах.

В качестве альтернативы проводят независимые измерения счетной и массовой концентрации частиц аэрозоля, а площадь поверхности оценивают на основе допущения о GSD (предполагаемого) логарифмически нормального распределения [65]. Преимущества этого метода — простота исполнения и использование портативных приборов, находящих все более широкое применение для оценки качества воздуха рабочей зоны. Результаты теоретических расчетов показали, что оценки площади поверхности частиц аэрозоля могут отличаться от действительной площади более чем в десять раз, особенно если вместо соответствующего предполагаемого унимодального распределения частиц аэрозоля по размерам получено бимодальное. Измерения в реальных условиях показывают, что значительная часть оценок площади отличается от площади активной поверхности в три раза, особенно при более высоком содержании аэрозоля в воздухе. Поскольку значения поверхностной концентрации в производственной среде, скорее всего, будут отличаться на пять порядков, оценки площади поверхности в пределах таких доверительных интервалов могут подходить для исходных или предварительных оценок уровней воздействия.

6.2.4 Счетная концентрация

6.2.4.1 Общие положения

Для измерения счетной концентрации наноаэрозолей необходим детектор, чувствительный к частицам диаметром несколько нанометров. При измерении счетной концентрации аэрозолей всегда необходимо учитывать пределы интегрирования, на которые настроен прибор, поскольку от этого зависит интерпретация результатов измерений. У многих приборов чувствительность значительно падает при размере частиц менее 10—20 нм. Поэтому счетные концентрации, измеренные приборами с различной чувствительностью к частицам размером от 1 до 10 нм, могут отличаться. Если счетная медиана диаметров частиц аэрозоля составляет менее 10 нм, то подобные приборы будут давать в значительной степени заниженные значения счетной концентрации. Если в аэрозоле преобладают наночастицы, то общая счетная концентрация частиц будет довольно хорошим показателем содержания наночастиц.

Однако если высокие значения счетной концентрации получаются за счет частиц большого размера, то при оценке счетной концентрации наночастиц эти частицы необходимо исключить из общей счетной концентрации. Может быть сделано исключение, если происходит образование агломератов наночастиц и если есть необходимость отбирать агломераты вместе с отдельными наночастицами. Во всех случаях предпочтительно изначально иметь некоторое представление о возможном диапазоне размеров частиц исследуемого аэрозоля и диапазоне чувствительности прибора перед интерпретацией результатов измерений счетной концентрации частиц аэрозоля.

6.2.4.2 Конденсационные счетчики частиц

Наиболее широко применяемый прибор для определения наночастиц — CPC, в котором за счет конденсации пара на наночастицах (или более крупных частицах) происходит их увеличение до размеров, при которых они могут быть обнаружены оптическими методами [66].

CPC могут быть разделены на три основные группы:

a) с конвекционным охлаждением ламинарного потока;

b) на основе адиабатических камер;

c) с турбулентным смешиванием.

Во всех этих приборах реализован контакт аэрозоля с перенасыщенным паром, конденсирующимся на поверхностях частиц. Частицы быстро укрупняются до больших капель, обычно размером до нескольких микрометров, которые затем могут быть обнаружены оптическими методами.

CPC с конвекционным охлаждением ламинарного потока широко используются, и в настоящее время довольно много производителей серийно выпускают несколько моделей таких приборов. Прибор работает при постоянном потоке пробы воздуха, насыщаемом подогретыми парами (обычно парами бутанола, изопропанола или воды). Насыщенный парами поток затем поступает в охлажденный трубчатый конденсор, в котором пар оседает на поверхности трубки. По мере охлаждения потока в нем появляются области, где пар становится перенасыщенным и конденсируется на частицах, укрупняющихся при этом до больших капель. При небольших диаметрах частиц предел обнаружения прибора зависит от свойств пара, рабочей температуры (которой определяется перенасыщение), скорости потока и геометрических размеров прибора. Выпускаемые приборы с потоком, насыщаемым парами бутанола, имеют предел обнаружения 3 нм; изопропанол был успешно применен в портативных приборах с более низким пределом обнаружения 10 нм, вода — в серийно выпускаемых приборах с аналогичным низким пределом обнаружения. Одним из основных положений является работа прибора в области, где не происходит образования зародышей рабочей жидкости. Прибор можно использовать в сочетании с приборами для определения гранулометрического состава частиц, такими как DMA, SMPS или диффузионная батарея для определения распределения частиц аэрозоля по размерам.

Одними из самых первых были сконструированы детекторы аэрозолей с CPC на основе адиабатических камер. В этом приборе происходит отбор воздуха, содержащего аэрозоль, в цилиндр, где он насыщается за счет увлажненных поверхностей. Быстрое увеличение объема цилиндра приводит к перенасыщению пара и, как следствие, активирует рост частиц. Этот прибор работает не в непрерывном режиме, а в импульсном режиме. Однако частота импульсов может составлять несколько герц и, таким образом, могут быть получены данные о счетной концентрации в режиме реального времени. В приборах такого типа в качестве рабочей жидкости часто используют воду, что дает им преимущество по цене и безопасности работы.

Принцип действия CPC с турбулентным смешиванием основан на смешивании охлажденного потока пробы воздуха, содержащего аэрозоль, с потоком подогретого конденсируемого пара. Эта методика позволяет определять счетную концентрацию аэрозоля в непрерывном режиме, а прибор можно использовать в сочетании с приборами для определения гранулометрического состава частиц, такими как DMA, SMPS или диффузионная батарея для определения распределения частиц аэрозоля по размерам. Главным преимуществом CPC со смешиванием по сравнению с CPC с конвекционным охлаждением ламинарного потока будет короткое время отклика.

6.2.4.3 Электрометр

К приборам второго типа, обладающим чувствительностью к наночастицам, относится электрометр. Этот прибор детектирует заряд, который несут частицы аэрозоля, и поэтому его применение зависит от знания заряда отдельных частиц в аэрозольном потоке. Можно получить известные распределения зарядов с использованием устройств наведения заряда или нейтрализаторов с известными характеристиками. Однако поскольку эффективность наведения заряда в значительной степени зависит от размера частиц, достоверные данные о содержании наночастиц трудно получить с использо-

ванием одного только электрометра. Электрометр, соединенный последовательно с анализатором подвижности частиц, обеспечивает получение распределения наночастиц по размерам. На практике электрометр часто используют для градуировки других приборов, особенно CPC, благодаря высокой эффективности обнаружения наночастиц.

6.2.4.4 Другие методы

Счетчики частиц (например, CPC) используют в сочетании с другими методами для получения информации об относительном вкладе наночастиц в общее содержание частиц аэрозоля в воздухе. К этим устройствам относятся DMA, SMPS или диффузионная батарея, последовательно соединенная со счетчиком частиц. Другая возможность — использование устройства предварительного разделения частиц по размерам (менее 100 нм).

Одним из способов отделения наночастиц от частиц бóльшего размера будет использование CPC параллельно с OPC для обнаружения частиц размером более 100—300 нм. На основе сравнения показаний этих приборов получают информацию о содержании наночастиц.

6.3 Получение характеристик частиц, связанных с их размером

6.3.1 Получение распределения частиц по размерам на основе анализа подвижности частиц

Основной прибор, используемый для получения распределений наночастиц аэрозоля по размерам, — сканирующий или пошаговый классификатор подвижности частиц (SMPS) [55]. С помощью SMPS получают распределения частиц аэрозоля по размерам на основе диаметра подвижности частиц размером от приблизительно 3 до приблизительно 800 нм, хотя для расширения этого диапазона необходимо параллельно использовать несколько приборов. Частицы, получив известный заряд, проходят через электростатическое поле с точно установленной напряженностью. Электростатические силы приводят заряженные частицы в движение между электродами, и частицы с определенной подвижностью отбирают на выходе и подсчитывают. Изменение разности потенциалов дает возможность последовательно подсчитывать частицы с электрической подвижностью, соответствующей определенному диапазону диаметров частиц, и, таким образом, получить распределение частиц по размерам. В приборах другой конструкции напряжение между электродами может меняться пошагово, а не непрерывно. Обычно частицы аэрозоля приобретают известный заряд, проходя через биполярное ионное облако, инициируемое радиоактивным источником. Наведение заряда также осуществляют и в униполярном ионном облаке, хотя при этом больше неопределенность заряда, приобретаемого частицами заданного диаметра. Частицы, разделенные под действием электростатического поля, подсчитывают с помощью CPC или электрометром.

Преимущество SMPS состоит в том, что диаметр подвижности приблизительно эквивалентен диаметру площади проекции частиц (определяемому как диаметр сферы с такой же площадью проекции, что и у определяемой частицы) компактной формы или фрактальным размером менее 2. В этих случаях для преобразования распределения частиц по размерам к средней площади проекции частиц аэрозоля не требуется дополнительных допущений относительно формы частиц, что обеспечивает достаточно точное измерение поверхностной концентрации частиц аэрозоля на основе площади проекции по полученным распределениям частиц по размерам. При использовании концентрических цилиндрических электродов площадь активной поверхности отобранных частиц прямо пропорциональна приложенному напряжению между электродами, что обеспечивает относительно простое определение площади активной поверхности на основе измерений [62]. Для облегчения сравнения данных, получаемых на SMPS, необходимо дополнительно стандартизировать условия работы (например, пределы интегрирования) приборов и выполнять межлабораторные сравнения [67].

Широкое применение SMPS в рабочей зоне ограничено их размерами, высокой стоимостью, сложностью эксплуатации, необходимостью применения двух или даже трех приборов, работающих параллельно для получения широкого распределения частиц аэрозоля по размерам, и использованием радиоактивного источника для приведения аэрозоля в состояние с равновесным распределением зарядов. Современные приборы для получения распределения частиц по размерам, основанные на измерении диаметра подвижности частиц, с рядом параллельно установленных электрометров, дают возможность быстро получить распределение частиц по размерам, не используя при этом радиоактивный источник. В этих приборах, иногда называемых «быстрыми измерителями подвижности частиц», изначально происходит наведение заряда на аэрозоль с помощью однополюсного зарядного устройства, а на выходе получают распределение диаметров подвижности частиц с помощью набора параллельно установленных датчиков на основе электрометров. Временно́е разрешение этих приборов

может составлять 1 с или менее, а работа при атмосферном давлении снижает испаряемость летучих частиц. Применение таких приборов ограничено относительно высокой счетной концентрацией частиц аэрозоля, хотя отсутствие радиоактивного источника делает их конкурентноспособными по сравнению с SMPS для использования во многих рабочих зонах. Также был разработан компактный классификатор частиц аэрозоля по их подвижности, основанный на миграции частиц в противодействующем потоке воздуха [68].

6.3.2 Определение распределения частиц по размерам с использованием инерционного осаждения

Инерционные импакторы с последовательно уменьшающимися границами отделения фракции могут быть использованы последовательно или последовательно соединены для измерения массовой концентрации аэрозоля в пределах конкретных диапазонов размеров или для получения распределения частиц аэрозоля по размерам [69]. Серийно выпускают каскадные импакторы различных конструкций, что дает возможность проводить индивидуальный или стационарный отбор проб, выбирая соответствующие ограничения размеров частиц. Минимальный размер частиц, отсекаемый каскадными импакторами для индивидуального отбора проб, составляет 250 нм и более, поэтому с помощью этих устройств можно получить только очень ограниченную информацию о распределении частиц наноаэрозоля по размерам. Выпускаемые каскадные импакторы для стационарного отбора проб имеют меньший минимальный отсекаемый размер частиц в нанометровом диапазоне, для некоторых импакторов он составляет около 10 нм. Определение распределения частиц аэрозоля по размерам в нанометровом диапазоне с использованием каскадных импакторов в значительной степени зависит от отбора достаточного количества вещества на предшествующих стадиях разделения, чтобы осуществить количественное определение, но предотвратить перегрузку на последующих стадиях. Перегрузка приводит к ухудшению селективности стадий импактора и вероятности для уже осажденного вещества вновь попасть в поток воздуха и осесть на следующей стадии. Отражение частиц может привести к переносу крупных частиц на более низкие ступени импактора, таким образом, искажая полученные распределения частиц по размерам. Общие способы предотвращения перегрузки — использование накопительных пластин с несколькими диафрагмами, вращение подложек для улавливания частиц и использование пропитанных и/или пористых подложек. Другим способом предотвращения перегрузки на более поздних стадиях разделения при улавливании наночастиц будет использование высокоэффективного устройства предварительного разделения частиц по размерам для удаления крупных частиц перед отбором проб каскадным импактором.

Для получения распределения частиц аэрозоля по размерам на основе данных, полученных с помощью каскадного импактора, необходимо применение программы преобразования данных. Самый простой способ в данном случае — вычислить суммарную массовую концентрацию с использованием диаметра частиц и использовать полученные результаты для оценки аэродинамического диаметра, соответствующего MMAD и его GSD. При вычислении этим способом полагают, что на стадии разделения не происходит потерь частиц, делают допущение об идеальном поведении импактора и унимодальном логнормальном распределении частиц аэрозоля по размерам. Более точное распределение частиц по размерам может быть получено путем дифференцирования кумулятивного распределения. Однако чтобы получить полный расчет характеристик улавливания частиц на каждой стадии разделения, необходимо применять более сложную программу преобразования данных [70]. Для этого необходимы априорные допущения о характере распределения частиц по размерам (например, по числу мод), но для реального распределения не всегда можно получить представительную информацию.

Поскольку каскадные импакторы обычно используют для получения распределения частиц аэрозоля по размерам, взвешенного по массе, для оценки распределения частиц аэрозоля по размерам, взвешенного по площади поверхности или счетной концентрации частиц, необходимы допущения о форме и плотности частиц. Эти параметры редко определяют количественно, поэтому следует с особым вниманием интерпретировать результаты, полученные с применением каскадного импактора в единицах счетной концентрации или площади поверхности аэрозоля.

6.3.3 Измерения с использованием электрических импакторов низкого давления

В ELPI улавливание частиц осуществляется за счет инерционных сил с последующим обнаружением частиц электрическим способом для получения приближенных к реальному времени распределений по размерам частиц аэрозоля диаметром более 7 нм [71]. Однако результаты, относящиеся к самой нижней стадии разделения, будут иметь достаточно высокую неопределенность, обусловленную потерями частиц и неопределенностями истинной ширины размерного канала. Максимальный размер час-

тиц, определяемых прибором, 10 мкм, но на практике, надежные результаты могут быть получены только при размере не более 2,5 мкм из-за значительных потерь частиц большего размера. Частицы аэрозоля заряжаются в однополюсном ионном зарядном устройстве перед попаданием в каскадный импактор. Каждая ступень импактора электрически изолирована и подсоединена к многоканальному электрометру, что обеспечивает измерение накопления заряда со временем. Как и в случае диффузионного зарядного устройства (6.2.3), заряд частицы напрямую связан с площадью активной поверхности. Таким образом, интегрированный сигнал электрометра по всем стадиям разделения напрямую связан с площадью активной поверхности частиц аэрозоля. Сигнал электрометра от одной ступени соответствует площади активной поверхности частиц в пределах узкого диапазона аэродинамических диаметров, что позволяет ограниченно интерпретировать форму отобранных частиц. Если известен вид зависимости эффективности наведения заряда от аэродинамического диаметра частиц или относительно него могут быть сделаны некоторые допущения, то данные, полученные на ELPI, могут быть выражены в единицах взвешенного по числу частиц распределения аэрозоля по их размерам. На практике эффективность наведения заряда определяют экспериментально. Также можно интерпретировать результаты измерений в единицах массовой концентрации частиц или взвешенного по массе распределения частиц по размерам, хотя для этого необходимо знать вид зависимости эффективной плотности частиц от их размера.

Пробы частиц аэрозолей, отобранные с помощью ELPI, кроме определения содержания и распределения частиц по размерам в выбранном диапазоне в режиме реального времени с использованием различных систем показателей могут быть проанализированы в автономном режиме. Возможность исследования собранных частиц после отбора проб может быть реализована при валидации и градуировке приборов для определения гранулометрического состава частиц и их содержания, работающих в режиме реального времени. Также это дает возможность использовать методы анализа проб в автономном режиме, в том числе электронную микроскопию и методы анализа химического состава.

6.3.4 Диффузионные батареи

Принцип действия диффузионных батарей основан на броуновском движении частиц аэрозоля [66]. Потери частиц при их осаждении в результате диффузии являются функцией диаметра частиц; измеряя скорость осаждения частиц в результате диффузии в системах различной конфигурации, можно получить распределение частиц аэрозоля по размерам. Системы для осаждения частиц обычно соединяют последовательно для образования диффузионной батареи. Диффузионные батареи применяют для частиц такого размера, при котором их движение, в основном, происходит за счет диффузии и, таким образом, может быть получена наиболее достоверная информация для частиц размером менее 100 нм, что гораздо лучше соответствует требованиям к определению распределения частиц по размерам. Измеряемой величиной в этом случае будет коэффициент диффузии частиц, который должен быть пересчитан в диаметр частицы. С помощью диффузионных батарей можно проводить непрерывные измерения. Однако диффузионные батареи используют в сочетании со счетчиками частиц (обычно поточные CPC) для определения счетной концентрации частиц до и после каждой ступени осаждения.

Диффузия частиц — хорошо изученное явление, поэтому легко сконструировать диффузионную батарею с заданными свойствами. Диффузионную батарею можно сконструировать таким образом, чтобы с ее помощью можно было определять частицы диаметром менее 100 нм. Однако преобразование исходных результатов измерений в реальное распределение частиц по размерам сложно, а решения уравнений не дают однозначных результатов в случае распределения по размерам частиц полидисперсного аэрозоля.

6.4 Химический анализ в режиме реального времени

Успехи в области вычислительной техники и оптики позволили разработать класс приборов для определения химического состава частиц аэрозолей с их одновременным разделением по размерам в режиме реального времени [72]. В то время как целый ряд лазерных приборов использовались для исследовательских целей, аэрозольная масс-спектрометрия оказалась предпочтительным методом с коммерческой точки зрения.

Несмотря на то, что имеются существенные различия в принципе действия и методах анализа, в целом эти приборы имеют ряд достоинств. На начальной стадии аэрозоль отбирается через входное отверстие, при этом удаляется воздух и формируется пучок частиц. Обычно это происходит за счет пропускания аэрозоля через ряд аэродинамических линз, направляющих его в зоны прибора с меньшим вакуумом. На второй стадии измеряется скорость отдельных частиц и соотносится с аэродинамическим диаметром. Это достигается путем измерения времени пролета отдельных частиц между двумя лазер-

ными лучами или выбора частиц с определенной скоростью с помощью прерывателя пучка. На третьей стадии осуществляются распыление и затем ионизация отдельных частиц или ансамблей частиц, производимые с использованием лазерных импульсов высокой энергии. Этот метод ионизации обычно реализован в приборах для анализа одиночных частиц. В качестве альтернативы ансамбли частиц с одинаковым аэродинамическим диаметром направляют в подогреваемый блок, где под действием температуры происходят испарение летучих компонентов и последующая ионизация частиц под действием электронного удара. Окончательно ионы анализируют масс-спектрометрическим методом для получения информации о химическом составе частиц; при корреляции результатов анализа с диаметром частиц возможен анализ «размер—вещество» в режиме, близком к реальному времени.

Серийно выпускаемые приборы для масс-спектрометрического анализа аэрозолей обычно применяют для частиц диаметром более 100 нм, хотя с помощью методов анализа ансамблей частиц с одновременным разделением их по размерам можно получить информацию о частицах диаметром менее 50 нм. При соответствующей модификации систем фокусировки аэрозольного пучка можно расширить область применения этих приборов в нанометровый диапазон, хотя при этом необходимо выбирать между более низким пределом обнаружения частиц и потерями частиц в системе улавливания.

Эти и подобные приборы имеют ограничения в применении для получения характеристик наноаэрозолей в воздухе рабочей зоны из-за их габаритов, стоимости и сложности. Тем не менее они могут дать уникальную информацию по химическому составу одиночных частиц или совокупности частиц выбранного размера. В этом отношении они идеально подходят для исследований, когда имеется несколько источников аэрозолей с различными химическими свойствами, или для случаев, когда состав частицы зависит от размера.

6.5 Анализ одиночных частиц

6.5.1 Общие положения

Анализ одиночных частиц в автономном режиме — эффективное средство для получения данных о размере, форме, структуре и в некоторых случаях химическом составе частиц аэрозоля [73]. Ранее оптическую микроскопию широко использовали для анализа частиц микрометрового диапазона, и в настоящее время она остается основным средством получения характеристик частиц, образованных из волокон, например асбестовых. Однако частицы диаметром в нанодиапазоне не входят в область применения большинства оптических методов. С другой стороны, с помощью электронного микроскопа можно получить подробную информацию о частицах с пространственным разрешением менее 1 нм и возможностью использования различных методов анализа для химической идентификации частиц. К недостаткам методики относятся необходимость привлечения специалистов по отбору проб, выполнение требований к подготовке образцов (см. приложение А), необходимость в большинстве случаев анализировать образцы под вакуумом и трудоемкость анализа. Однако несмотря на вышеуказанные недостатки, в некоторых случаях электронная микроскопия может оказаться единственным методом получения необходимой информации о наночастицах. Используют два основных метода: TEM и SEM. В последней применяют простые способы подготовки и анализа образцов и получают топографические изображения поверхности частиц. Изображение частиц получают, сканируя поверхность образца тонким электронным пучком, используя детектируемые сигналы для модулирования интенсивности сканирования на экране, происходящего с такой же скоростью, что и сканирование поверхности образца. Серийно выпускаемые SEM позволяют различать детали изображения с пространственным разрешением от 5 до 10 нм, хотя эти цифры значительно увеличиваются, если условия все больше отличаются от идеальных. С помощью FEG-SEM может быть получено пространственное разрешение 1 нм и меньше. При проведении обычного анализа на SEM образец должен находиться под вакуумом, а с помощью ESEM образцы исследуют в газообразной среде с низким давлением. В этом случае можно получить изображение частиц, имеющих в своем составе среднелетучие соединения без их потери, и провести многократную гидратацию/дегидратацию образцов для установления присутствия и значимости образцов растворимых веществ.

В серийно выпускаемых TEM электроны пропускаются через образец для получения изображений таким же способом, что и в обычном оптическом микроскопе, но по конструкции TEM являются более сложными, чем традиционные SEM. Для анализа на TEM образцы должны быть прозрачными для электронов, а подготовка образцов будет более сложной (см. приложение А). При рутинном анализе на TEM может быть достигнуто пространственное разрешение в субнанометровом диапазоне, хотя разрешение зависит от конкретного образца и типа используемого микроскопа. Также существуют TEM, работающие в сканирующем режиме (STEM), в которых тонким электронным пучком сканируют поверхность образ-

ца, а сигналы от электронов, прошедших через образец, используют для получения изображений. В STEM высокого разрешения могут быть сформированы электронные пучки диаметром менее 0,2 нм, позволяющие получать характеристики частиц с пространственным субнанометровым разрешением.

6.5.2 Получение изображений и анализ методом электронной микроскопии

Применение электронной микроскопии позволяет использовать различные методы количественного и качественного анализа, подходящие для получения характеристик одиночных наночастиц. Формирование изображений в TEM основано на прохождении электронов через образец, при этом получают двухмерное изображение и информацию о размере частиц [73]. Также с помощью TEM можно получить информацию о внутренней структуре частиц на основе контрастности изображения, в том числе в некоторых случаях информацию о кристаллической структуре (хотя для этого необходимо, чтобы частицы были ориентированы соответствующим образом, и TEM высокого разрешения). Контрастность изображения зависит от упругого и неупругого рассеяния электронов при их прохождении через образец, и на него в значительной степени влияют кристаллическая структура и протонная плотность образца. При работе на STEM с подходящим угловым детектором изображения могут быть сформированы с интенсивностью, пропорциональной квадрату порядкового номера элементов, составляющих образец (*Z*-контрастное изображение), что позволяет интуитивно интерпретировать изображения разных частиц и ансамблей частиц [74]. Использование пропускания электронов через образец при формировании изображения в TEM ограничивает максимальный диаметр исследуемых частиц несколькими сотнями нанометров.

Формирование изображения в SEM основано преимущественно на рассеянии или испускании электронов облученной поверхностью образца, что позволяет исследовать частицы, размеры которых могут изменяться в широком диапазоне [75]. В стандартном режиме формирование изображения в SEM основано на детектировании вторичных электронов, испускаемых поверхностью образца после ее облучения пучком первичных электронов. По полученному изображению может быть получена топологическая информация, при этом на контрастность изображения больше всего влияет ориентация образца по отношению к падающим электронам и детектору вторичных электронов. Обратное рассеяние первичных электронов пучка также может быть использовано при формировании изображений. Поскольку вероятность обратного рассеяния связана с атомным номером, в этом режиме формирования изображений может быть получена качественная информация о химическом составе поверхности образца.

Взаимодействие между электронами и образцом может быть использовано для получения количественных характеристик частиц различными способами. Характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое атомами в возбужденном состоянии, и его ослабление в образце обычно используют при анализе с помощью TEM и SEM для определения элементного состава вещества методом EDX. Он дает возможность получить информацию об элементном составе частиц в объеме и неоднородности их состава [75], [76]. При использовании SEM пространственное разрешение ограничено объемом вещества образца, рассеивающего электроны, и невозможно получить информацию о пространственном распределении с разрешением менее 1 мкм. Однако изменение объема вещества, рассеивающего электроны, при увеличении разности потенциалов может быть использовано для получения информации об элементном составе частиц, находящихся на поверхности образца с разрешением десятки нанометров в глубину [77].

Пространственное разрешение TEM определяется диаметром электронного пучка. В STEM или в сочетании TEM/STEM диаметр электронного пучка может быть значительно меньше 1 нм, что позволяет получать информацию об элементном составе частиц с высоким пространственным разрешением. Однако интенсивность рентгеновского излучения быстро убывает при увеличении объема анализируемого вещества, из-за чего методика недостаточно чувствительна при анализе частиц малого размера.

При использовании TEM количественное определение энергетических потерь электронов пучка может быть использовано для получения различных характеристик образца. Количественно энергетические потери связаны со многими свойствами образца, и могут быть использованы для исследования его элементного состава, атомной структуры и электронных свойств. В простейшем виде EELS используют для определения элементного состава образца по соответствию характеристических линий полученного спектра возбуждениям электронов на внешних энергетических уровнях, характеристическим для элементов [78]. В отличие от EDX чувствительность EESL значительно больше для более легких элементов. Пространственное разрешение определяется шириной применяемого электронного пучка, диаметр которого может составлять менее 0,2 нм при анализе с помощью STEM. Метод EELS значительно более чувствителен по сравнению с EDX при анализе небольших частиц, поскольку детектирует-

ся значительно большее число взаимодействий между электронами пучка и образцом. Это делает метод идеальным для определения состава наночастиц. Однако часто количественный анализ спектров усложнен, а интерпретация данных не настолько проста, как в EDX.

EDX и EELS можно использовать для получения диаграммы распределения элементов в образце. Изображения формируются на основе специальных сигналов EDX или EELS, отображающих расположение атомов элементов и способствующих идентификации частиц конкретного химического состава. Методика в целом трудоемка, поскольку для получения изображения необходимой контрастности требуется длительное время сбора или формирования изображений.

6.5.3 Анализ одиночных частиц с помощью сканирующего силового микроскопа

Развитие методов SPM привело к появлению новых методик формирования изображений наночастиц. Во всех методах используют тонкий зонд, с помощью которого осуществляют растровое сканирование поверхности. Положение зонда над поверхностью (или на ней) контролируют с помощью ряда сигналов обратной связи, используемых также для получения контрастного изображения на подсоединенном растровом дисплее. В первых установках, созданных для реализации метода SPM, использовался туннельный ток электронов между токопроводящим образцом и зондом, подвешенным на расстоянии нескольких десятых долей нанометра над поверхностью образца, для отображения рельефа поверхности при субнанометровом разрешении (STM). В более поздних разработках реализовано взаимодействие между образцом и зондом за счет сил Ван-дер-Ваальса (AFM), что позволяет получать изображение образцов, не обладающих электрической проводимостью. Использование других механизмов получения обратного сигнала привело к разработке ряда новых методов формирования изображений в SPM, в том числе магнитной силовой микроскопии, поперечно-силовой микроскопии, микроскопии сдвиговых сил и сканирующей оптической микроскопии в ближнем поле. Все эти методы могут работать при различных условиях окружающей среды, в том числе при атмосферных условиях, при погружении в жидкость и в вакууме.

Из всех доступных методов SPM для анализа аэрозолей возможно наилучшим образом подходит AFM, поскольку изображения с высоким разрешением могут быть получены в воздухе, и существует сравнительно мало ограничений к типу отображаемой пробы. Наравне с достоинствами этого метода (а именно: быстрый анализ образца, минимум операций по подготовке образца и анализ при атмосферных условиях) по сравнению с методами электронной микроскопии метод имеет и некоторые недостатки, связанные с интерпретацией и применимостью изображений. Хотя с помощью SPM могут быть получены изображения с разрешением в несколько долей нанометра в горизонтальном и вертикальном направлении, с ее помощью невозможно рассматривать большие изменения профиля по вертикали, превышающие несколько нанометров.

Сканирующая оптическая микроскопия в ближнем поле (NSOM) — один из методов SPM, имеющий некоторые потенциальные преимущества при анализе наночастиц. Обычная оптическая микроскопия ограничена теоретическим пространственным разрешением $\lambda/2$. Однако если образец облучают через отверстие размером меньше длины волны, находящееся на расстоянии десятых долей нанометра от его поверхности (в ближнем поле), то можно получить пространственное разрешение, приближающееся к диаметру отверстия. При использовании методов SPM для сканирования образца через малое отверстие над ним может быть получено оптическое изображение с разрешением менее 100 нм. Хотя такое разрешение не может быть получено для частиц размером менее 100 нм, применение оптических методов анализа и детектирования для отдельных наночастиц может оказаться полезным.

7 Заключение

Результаты большого числа исследований показывают, что наночастицы и наноструктурированные частицы, находящиеся в воздухе, могут представлять риск для здоровья при их вдыхании, который нельзя удовлетворительно оценить обычными методами оценки воздействия. Однако понимание этого все еще только приближается к стадии, когда разработка нормативных документов по оценке воздействия наноаэрозолей на работников промышленных предприятий будет практически осуществима. Чтобы приступать к разработке соответствующих стандартов, необходимы продвижение в идентификации характеристик наноаэрозолей, которые опасны для здоровья работников промышленных предприятий, а также разработка и внедрение приборов для определения воздействия на основе этих характеристик.

В настоящем стандарте рассмотрено современное положение дел в области определения характеристик и мониторинга наноаэрозолей, он предназначен для пользователей в качестве рекомендации при выполнении измерений в рабочей зоне и является предшественником будущих нормативных документов по мониторингу наноаэрозолей. Ввиду отсутствия стандартизованных терминов для наночастиц при применении в области охраны здоровья была введена терминология для различения дискретных частиц размером менее 100 нм (наночастиц) и частиц аэрозолей со структурными элементами размером менее 100 нм (наноаэрозоли). Кроме того, разделяют наночастицы, образующиеся в качестве побочных продуктов производственного процесса (ультрамелкие частицы), и наночастицы, полученные целенаправленно (искусственно созданные наночастицы). При обсуждении способов мониторинга особое внимание обращено преимущественно на определение характеристик взвешенных в воздухе наночастиц. Однако обращено внимание на необходимость рассмотрения воздействия более крупных наноструктурированных частиц, если ими определяется воздействие на здоровье.

Мониторинг и определение характеристик, рассматриваемые в настоящем стандарте, позволяют оценить воздействие наноаэрозолей на основе массы частиц аэрозоля, площади поверхности частиц аэрозоля и их счетной концентрации. Рекомендуется использовать и совершенствовать эти методы для получения дополнительной информации о воздействии аэрозолей на работников промышленных предприятий и в качестве основы для разработки стандартов по оценке воздействия. Однако многие рассмотренные в стандарте приборы не идеально подходят для каждодневного использования в рабочей зоне. Поэтому также рекомендуется, чтобы по мере появления новой информации о воздействии наноаэрозолей на здоровье, эти приборы и методы усовершенствовались и разрабатывались соответствующие компактные, рентабельные устройства для индивидуального мониторинга воздействия наноаэрозолей.

Приложение А
(справочное)

Отбор и подготовка образцов для анализа методами электронной микроскопии

А.1 Общие положения

При анализе частиц аэрозоля методами электронной микроскопии необходимо соблюдать жесткие требования к образцам, сводящиеся к использованию специальных методов их отбора и подготовки. Поскольку методы анализа на SEM и TEM различны, методики отбора и подготовки образцов будут значительно отличаться. Однако в обоих случаях для анализа необходимы фильтры с равномерно осажденными частицами, с минимальным перекрыванием частиц.

А.2 Сканирующая электронная микроскопия

Образцы для SEM обычно помещают на токопроводящий столбик или диск из алюминия или графита. Главное требование для обычного SEM — наличие токопроводящего соединения между точкой, в которой электронный пучок падает на образец, и подложкой. Если токопроводящие частицы отбирают не напрямую на токопроводящую подложку, то на образец наносят тонкое металлическое или графитовое покрытие, обеспечивающее беспрепятственное прохождение электронов. Неудовлетворительная электрическая проводимость образца приводит к локализации заряда в SEM и плохой или искаженной передаче изображения. Покрытие на образец обычно наносят с помощью серийно выпускаемого распыляющего устройства для нанесения покрытия, с помощью которого под вакуумом можно нанести слой атомов толщиной несколько нанометров. Также могут быть использованы другие способы осаждения из паровой фазы.

Поскольку на пробы частиц аэрозолей обязательно должно быть нанесено покрытие перед получением изображения на SEM, частицы можно собирать и на непроводящие подложки. В связи с этим SEM особенно удобен для исследования проб частиц, отобранных на фильтры или подложки импакторов. В этих случаях подготовка пробы перед нанесением покрытия заключается в прикреплении небольшой части подложки с пробой к держателю образца с помощью токопроводящего клея. Наиболее распространен метод крепления с использованием двухсторонних клейких токопроводящих прокладок, на которые дополнительно точечно нанесен коллоидный раствор серебра или графита для обеспечения хорошего токопроводящего соединения между верхней поверхностью пробы и держателем образца. Поскольку образец помещают в SEM под вакуумом, а в месте его контакта с электронным пучком, вероятно, будет происходить локальный нагрев, подложки для отбора проб не должны включать масляные, смазочные или другие летучие вещества.

Если имеется возможность использовать разнообразные подложки для анализа с помощью SEM, то наиболее эффективны те подложки, которые обеспечивают совершенно ровную опору для частиц. Отбор проб на фильтры — один из наиболее простых способов отбора проб аэрозолей для анализа с помощью SEM. Трековые поликарбонатные фильтры имеют гладкую поверхность с порами одинакового диаметра, наилучшим образом подходящую для последующего анализа с помощью SEM. Хотя на эти фильтры могут быть отобраны частицы, размер которых меньше размера пор фильтра, предпочтительно свести к минимуму внутреннее осаждение частиц за счет использования фильтров с размером пор, сравнимым с размером самых мелких частиц, которые являются целью исследования.

Для отбора проб импакторами используют подложки с гладкой поверхностью. Дополнительное преимущество отбора проб каскадным импактором — получение проб, содержащих частицы в пределах узкого диапазона размеров. В импакторах часто происходит перегрузка пластин, приводящая к перекрыванию частиц на подложке, поэтому необходимо предпринимать меры для предотвращения перегрузки.

Отбор проб частиц диаметром меньше нескольких сотен нанометров для анализа на SEM усложняется при отборе проб с использованием фильтров и импакторов. Обычно частицы диаметром вплоть до 20 нм могут быть отобраны непосредственно на подложки для SEM путем электростатического осаждения. Придание заряда аэрозолю перед отбором проб значительно увеличивает эффективность улавливания. В электростатических установках для осаждения частиц за счет разряда между острием и плоскостью совмещены наведение заряда и осаждение под действием поля с использованием острой коронирующей иглы в качестве одного электрода и плоской поверхности для улавливания пробы в качестве второго электрода. Для частиц размером больше 20 нм эффективность улавливания приближается к 100 %. При уменьшении размера частиц снижается эффективность наведения заряда, что приводит к более низким значениям эффективности улавливания частиц. Для проб, полученных в электростатических установках для осаждения частиц, характерно равномерное распределение частиц по поверхности подложки, что позволяет проводить анализ отдельных частиц на SEM.

С помощью ESEM пробу анализируют при низком вакууме; таким образом, снимаются некоторые требования к образцам, установленные для анализа на обычном SEM. Камеру ESEM для образца заполняет газ или пар под низким давлением, создающий в камере условия для электронного разряда. Таким образом, пробы не обязательно должны быть токопроводящими. Однако поскольку в режимах передачи изображения и анализа на ESEM получают

информацию по образцам, отличную от получаемой с помощью обычного SEM, необходимо точно определить, какой метод SEM или ESEM (если есть возможность применять их оба) наилучшим образом подходит для анализа конкретного образца.

А.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Пробы для анализа с помощью TEM следует отбирать на тонкую прозрачную подложку для электронов, что позволяет пропущенные электроны использовать для формирования изображения и его анализа. Таким образом, требования к отбору и подготовке образцов для TEM более жесткие по сравнению с SEM. В TEM обычно применяют держатели образцов, предназначенные для крепления сетчатых дисков диаметром 3 мм. Эти сетки могут быть изготовлены из разных металлов (наиболее широко для этого используют медь и никель) и применяются в ряде конструкций в качестве подложки для различных проб. При анализе частиц аэрозолей наиболее часто используют сетки, покрытые тонким слоем графита или пленкой оксида кремния. Также широко используют сетки для образцов, покрытые полиформальдегидной пленкой, сами по себе или в качестве основы под тонкое графитовое покрытие. Сетки такого типа подходят для анализа частиц большего размера, но при их использовании могут возникнуть проблемы с формированием изображения и наличием примесей — особенно при анализе наночастиц с помощью TEM высокого разрешения.

Сетки, покрытые графитом, выпускают в виде сплошных пленок, пленок с редкими отверстиями (дырчатая графитовая пленка) или кружевовидных графитовых пленок. Формообразующая основа обеспечивает сбор и формирование изображений частиц на зонах непрерывной пленки большой площади, при этом могут быть определены размер и форма большого числа частиц. Однако часто необходимо иметь доступ к поверхности образца, не затрагиваемой электронным пучком, для регулировки положения пучка или анализа частиц, находящихся на краю подложки, без мешающего воздействия подложки. В этих случаях для улавливания частиц лучше подходит дырчатая или кружевовидная пленка.

Предпочтительно отбирать частицы непосредственно на сетчатую подложку, входящую в комплект TEM, при этом исключается этап вторичной подготовки образца. Электронной проводимости наночастиц обычно достаточно и можно не наносить на образцы покрытие, как в случае с образцами для SEM. Существует ряд способов улавливания частиц на сетчатые подложки TEM, в том числе размещение подложек на лицевой поверхности фильтра или пропускание воздуха через кружевовидную графитовую пленку. Однако на практике в большинстве случаев используют электростатическое или термическое осаждение.

Термическое осаждение частиц аэрозоля за счет перемещения частиц из области с повышенной температурой в область с более низкой температурой особенно эффективно для частиц диаметром от 1 до 100 нм. В самом простом варианте термического осаждения охлажденную сетчатую подложку TEM на короткое время помещают в среду горячего аэрозоля, например в факел сварки. В пробах, отобранных таким способом, обычно наблюдается однородное распределение частиц на сетке. Термическое осаждение можно использовать для улавливания частиц аэрозолей при комнатной температуре путем создания градиента температуры над поверхностью для улавливания и пропускания аэрозоля поперек этой поверхности. Этот способ был реализован в ряде экспериментальных устройств. Электростатическое осаждение — эффективный альтернативный метод улавливания частиц размером более 20 нм для анализа с помощью TEM. Частицы размером менее 20 нм также могут быть собраны этим методом, хотя эффективность улавливания падает из-за уменьшения диаметра. Электростатические установки для осаждения частиц обычно применяют при подготовке образцов для TEM и SEM, более подробно они описаны в А.2.

А.4 Электронная микроскопия. Продолжительность отбора проб

При подготовке образцов для электронной микроскопии важно получить пробу с соответствующей загрузкой подложки для обеспечения эффективности анализа, но так, чтобы при этом не происходила перегрузка частицами. В тех случаях, когда эффективность отбора пробы известна или может быть оценена, можно оценить минимальную продолжительность отбора пробы для получения достаточной загрузки. К критическим параметрам относят эффективность отбора проб как функцию диаметра частиц (E_d), расход воздуха в пробоотборнике (q), счетную концентрацию частиц как функцию их диаметра (C_d), минимально допустимое число частиц с диаметром d, приходящееся на поле зрения микроскопа (N_d), и минимально допустимую площадь проекции каждой частицы диаметром d, выраженную через долю площади поля зрения микроскопа (A_d).

Значение A_d определяет наименьший размер частицы, которая может быть успешно проанализирована при заданном увеличении. При допущении о сферической форме частиц наибольшую площадь поля зрения микроскопа A_f, м^2, для наблюдения частиц диаметром d, вычисляют по формуле

$$A_f = \frac{\pi d^2}{4A_d}, \qquad (A.1)$$

где d — диаметр частицы, м;

A_d — минимально допустимая площадь проекции частицы на поле зрения, выраженная в долях A_f.

Таким образом, минимально допустимую плотность частиц на подложке n_s, выраженную через число частиц на квадратный метр, м$^{-2}$, вычисляют по формуле

$$n_s = \frac{N_d}{A_f}, \quad (A.2)$$

где N_d — минимально допустимое число частиц диаметром d в поле зрения микроскопа.

Для заданного расхода воздуха при отборе проб q, эффективности отбора проб E_d и эффективной площади подложки A_s с использованием формул (А.1) и (А.2) может быть вычислена продолжительность отбора проб t, с, необходимая для достижения минимальной загрузки фильтра частицами, по формуле

$$t = \frac{n_s A_s}{q C_d E_d} = \frac{4 A_d A_s}{\pi d^2} \frac{N_d}{q C_d E_d}, \quad (A.3)$$

где A_s — эффективная площадь подложки, м^2;

q — расход воздуха, м^3/с;

C_d — счетная концентрация частиц как функция их диаметра, м$^{-3}$;

E_d — эффективность отбора частиц как функция их диаметра.

Максимальная эффективная площадь сетчатой подложки TEM диаметром 3 мм, на которую могут осесть частицы, составляет $7{,}1 \times 10^{-6}$ м^2. При использовании цифрового метода формирования изображений исследуемые частицы минимального размера в идеальном случае должны покрывать, как минимум, 10 пикселей. Таким образом, изображение размером 1024×1024 будет иметь площадь $A_s = 9{,}5 \times 10^{-6}$. Приемлемое число частиц в поле зрения N_d составит 10. Таким образом, если частицы диаметром 50 нм будут собраны с эффективностью 80 % при расходе воздуха 5×10^{-6} м^3/с в среде со счетной концентрацией частиц 10^8 м$^{-3}$, то вычисленная по формуле (А.3) минимальная продолжительность отбора проб составит около 0,25 ч. Однако если частицы диаметром 10 нм будут собраны в таких же условиях, то минимальная продолжительность отбора проб была бы приблизительно 6 ч.

Библиография

[1] ICRP, International Commission on Radiological Protection Publication 66: *Human respiratory tract model for radiological protection*. Pergamon, Elsevier Science Ltd., Oxford, 1994

[2] LUDEP, *Program for implementing the ICRP 66 Respiratory Tract Model*. Version 2.07, 2.07 ed. NRPB, Chilton, Didcot, OXON, UK., 2000

[3] Rogak, S.N., Flagan, R.C. and Nguyen, H.V. The Mobility and Structure of Aerosol Agglomerates. *Aerosol Science and Technology*, **18** (1), 1993, pp. 25—47

[4] Oberdörster, G., Gelein, R.M., Ferin, J. and Weiss, B. Association of particulate air pollution and acute mortality: involvement of ultrafine particles? *Inhal. Toxicol.*, **7**, 1995, pp. 111—124

[5] Oberdörster, G. Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **Series A 358**, 1775, 2000, pp. 2719—2740

[6] Donaldson, K., LI, X.Y. and MacNee, W. Ultrafine (nanometer) particle mediated lung injury. *Journal of Aerosol Science*, **29** (5-6), 1998, pp. 553—560

[7] Donaldson, K., Stone, V., Gilmore, P.S., Brown, D.M. and MacNee, W. Ultrafine particles: mechanisms of lung injury. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **Series A 358**, 2000, pp. 2741—2749

[8] Brown, D.M., Wilson, M.R., MacNee, W., Stone, V. and Donaldson, K. Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: A role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **175** (3), 2001, pp. 191—199

[9] Tran, C.L., Buchanan, D., Cullen, R.T., Searl, A., Jones, A.D. and Donaldson, K. Inhalation of poorly soluble particles. II. Influence of particle surface area on inflammation and clearance. *Inhal. Toxicol.*, **12** (12), 2000, pp. 1113—1126

[10] Dick, C.A.J., Brown, D.M., Donaldson, K. and Stone, V. The role of free radicals in the toxic and inflammatory effects of four different ultrafine particle types. *Inhal. Toxicol.*, **15** (1), 2003, pp. 39—52

[11] MacNee, W. and Donaldson, K. Mechanism of lung injury caused by PM10 and ultrafine particles with special reference to COPD. *Eur. Resp. J.*, **21**, 2003, pp. 47S—51S

[12] Dockery, D.W., Speizer, F.E., Stram, D.O., Ware, J.H., Spengler, J.D. and Ferris, B.G.J. Effects of inhalable particles on respiratory health of children. *Ann. Allergy*, **139**, 1989, pp. 587—594

[13] Pope, C.A.I., Dockery, D.W., Spengler, J.D. and Raizenne, M.E. Respiratory health and PM10 pollution: a daily time series analysis. *Am. Rev. Resp. Dis.*, **144**, 1991, pp. 668—674

[14] Schwartz, J., Spix, C., Wichmann, H.E. and Malin, E. Air pollution and acute respiratory illness in five German communities. *Environ. Res.*, **56**, 1991, pp. 1—4

[15] Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G. and Speizer, F.E. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N. Engl. J. Med*, **329** (24), 1993, pp. 1753—1759

[16] Schwartz, J., Slater, D., Larson, T.V., Pierson, W.E. and Koenig, J.Q. Particulate air pollution and hospital emergency room visits for asthma in Seattle. *Am. Rev. Respir. Dis.*, **147**, 1993, pp. 826—831

[17] Schwartz, J. Short Term Fluctuations in Air Pollution and Hospital Admissions of the Elderly for Respiratory Disease. *Thorax*, **50**, 1995, pp. 531—538

[18] Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K. and Godden, D. Particulate air pollution and acute health effects, *Lancet*, **345**, 1995, pp. 176—178

[19] Romieu, I., Meneses, F., Ruiz, S., Sienra, J.J., Huerta, J., White, M.C. and Etzel, R.A. Effects of Air Pollution on the Respiratory Health of Asthmatic Children Living in Mexico City. *Am. J. Respir. Care Med.*, **154**, 1996, pp. 300—307

[20] Schwartz, J. Dockery, D.W. and Neas, L.M. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air & Waste Management Association*, **46** (10), 1996, pp. 927—939

[21] Pekkanen, J., Timonen, K.L., Ruuskanen, J., Reponen, A. and Mirme, A. Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms. *Environmental Research*, **74** (1), 1997, pp. 24—33

[22] Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J. and Heyder, J. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, **155** (4), 1997, pp. 1376—1383

[23] McCawley, M.A., Kent, M.S. and Berakis, M.T. Ultrafine beryllium aerosol as a possible metric for chronic beryllium disease. *Appl. Occup. Environ. Hygiene*, **16**, 2001, pp. 631—638

[24] Antonini, J.M. Health effects of welding. *Critical Reviews in Toxicology*, **33** (1), 2003, pp. 61—103

[25] Aitken, R.J., Creely, K.S. and Tran, C.L. Nanoparticles: an occupational hygiene review, 2004

[26] The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, *Nanoscience and nanotechnologies*, 2004

[27] Hood, E. Nanotechnology: looking as we leap. *Environ. Health Perspec.*, **112** (13), 2004, pp. A741—A749

[28] Maynard, A.D. and Kuempel, E.D. Airborne nanostructured particles and occupational health. *J. Nanoparticle Res.*, **7**, 2005, pp. 587—614

[29] Lison, D., Lardot, C., Huaux, F., Zanetti, G. and Fubini, B. Influence of particle surface area on the toxicity of insoluble manganese dioxide dusts. Arch. *Toxicol.*, **71** (12), 1997, pp. 725—729

[30] Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W. and Cox, C. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhal. Toxicol.*, **16** (6—7), 2004, pp. 437—445

[31] Kreyling, W.G., Semmler, M., Erbe, F., Mayer, P., Takenaka, S., Schulz, H., Oberdörster, G. and Ziesenis, A. Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. *J. Toxicol. Env. Health*, **Pt A 65** (20), 2002, pp. 1513—1530

[32] ISO 4225:1994 Air quality — General aspects — Vocabulary (ИСО 4225:1994 «Качество воздуха. Общие положения. Термины и определения»)

[33] Brunauer, S., Emmet, P.H. and Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, p. 309

[34] Ferin, J. and Oberdörster, G. Polymer Degradation and Ultrafine Particles — Potential Inhalation Hazards For Astronauts, *Acta Astronautica*, **27**, 1992, pp. 257—259

[35] Donaldson, K., Beswick, P.H. and Gilmour, P.S. Free radical activity associated with the surface of unifying factor in determining biological activity? *Toxicol Lett*, **88** (1—3), 1996, pp. 293—298

[36] Hamoir, J., Nemmar, A., Halloy, D., Wirth, D., Vincke, G., Vanderplasschen, A., Nemery, B. and Gustin, P. Effect of polystyrene particles on lung microvascular permeability in isolated perfused rabbit lungs: role of size and surface properties. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **190** (3), 2003, pp. 278—285

[37] Oberdörster, G., Ferin, J. and Lehnert, B.E. Correlation Between Particle-Size, in-Vivo Particle Persistence, and Lung Injury. *Environmental Health Perspectives*, **102** (S5), 1994, pp. 173—179

[38] Takenaka, S., Karg, E., Roth, C., Schulz, H., Ziesenis, A., Heinzmann, U., Schramel, P. and Heyder, J. Pulmonary and systemic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats. *Environmental Health Perspectives*, **109**, 2001, pp. 547—551

[39] Nemmar, A., Hoet, P.H.M., Vanquickenborne, B., Dinsdale, D., Thomeer, M., Hoylaerts, M.F., Vanbilloen, H., Mortelmans, L. and Nemery, B. Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. *Circulation*, **105**, 2002, pp. 411—414

[40] Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Lunts, A., Kreyling, W. and Cox, C. Extrapulmonary translocation of ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats, *J. Toxicol. Env. Health*, **Pt A 65** (20), 2002, pp. 1531—1543

[41] Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schimtz, D., Misra, C., Sempf, J., Wang, M.Y., Oberley, T., Froines, J. and Nel, A. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environ. Health Perspect.*, **111** (4), 2003, pp. 455—460

[42] Hofmann, W., Sturm, R., Winkler-Heil, R. and Pawlak, E. Stochastic model of ultrafine particle deposition and clearance in the human respiratory tract. *Radiat. Prot. Dosim.*, **105** (1—4), 2003, pp. 77—80

[43] ISO 7708:1995 Air quality — Particle size fraction definitions for health-related sampling (ИСО 7708:1995 «Качество воздуха. Определение гранулометрического состава частиц при санитарно-гигиеническом контроле»)

[44] NCRP, UK National Council on Radiation Protection and Measurements. *Deposition, retention and dosimetry of inhaled radioactive substances.* Report No. 125, 1997

[45] Jaques, P.A. and Kim, C.S. Measurement of total lung deposition of inhaled ultrafine particles in healthy men and women. *Inhal. Toxicol.*, **12** (8), 2000, pp. 715—731

[46] Daigle, C.C., Chalupa, D.C., Gibb, F.R., Morrow, P.E., Oberdörster, G., Utell M.J. and Frampton, M.W. Ultrafine particle deposition in humans during rest and exercise. *Inhal. Toxicol.*, **15** (6), 2003, pp. 539—552

[47] Brown, J.S., Zeman, K.L. and Benett, W.D. Ultrafine particle deposition and clearance in the healthy and obstructed lung. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **166**, 2002, pp. 1240—1247

[48] Renwick, L.C., Donaldson, K. and Clouter, A. Impairment of alveolar macrophage phagocytosis by ultrafine particles. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **172** (2), 2001, pp. 119—127

[49] Renwick, L.C., Brown, D., Clouter, A. and Donaldson, K. Increased inflammation and altered macrophage chemotactic responses caused by two ultrafine particles. *Occup. Environ. Med.*, **61**, 2004, pp. 442—447

[50] Ferin, J., Oberdörster, G. and Penney, D.P. Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. *Am. J. Resp. Cell Mol. Biol.*, **6** (5), 1992, pp. 535—542

[51] Nemmar, A., Hoet, P.H.M., Thomeer, M., Nemery, B., Vanquickenborne, B., Vanbilloen, H., Mortelmans, L., Hoylaerts, M.F., Verbruggen, A. and Dinsdale, D. A.S.N.A.p. Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans — Response, *Circulation*, **106** (20), 2002, pp. E 141—E 142

[52] Friedlander, S.K. Smoke, dust and haze. *Fundamentals of aerosol dynamics*, 2nd edn., Oxford University Press, New York, 2000

[53] Hinds, W.C. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles.* 2nd edn., Wiley-Interscience, New York, 1999

[54] EN 689:1995 Workplace Atmospheres. Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy. CEN EN 689, 1995 (ЕН 689:1995 «Воздух рабочей зоны. Руководство по оценке воздействия при вдыхании химических веществ для сравнения с предельно допустимыми значениями и методология измерений»)

[55] Flagan, R.C. Electrical Techniques. In: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications* (ed. Baron, P.A. and Willeke, K.), John Wiley & Sons, New York, 2nd edn., 2001, pp. 537—568

[56] Baltensperger, U., Gaggeler, H.W. and Jost, D.T. The epiphaniometer, a new device for continuous aerosol monitoring. *Journal of Aerosol Science*, **19** (7), 1988, pp. 931—934

[57] Fuchs, N.A., *The mechanics of aerosols.* Pergamon, Oxford, 1964

[58] Keller, A., Fierz, M., Siegmann, K., Siegmann, H.C. and Filippov, A. Surface science with nanosized particles in a carrier gas. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **19** (1), 2001, pp. 1—8

[59] Dunbar, J.C., Lin, C.I., Vergucht, I., Wong, J. and Durant, J.L. Estimating the contributions of mobile sources of PAH to urban air using real-time PAH monitoring, *Science Of The Total Environment*, **279** (1—3), 2001, pp. 1—19

[60] Burtscher, H. Measurement and characteristics of combustion aerosols with special consideration of photoelectric charging and charging by flame ions. *Journal of Aerosol Science*, **23** (6), 1992, pp. 594—595

[61] Dahmann, D., Matter, U. and Mosimann, T. Der photoelektrische Aerosolsensor (PAS), ein neues direkt anzeigendes Messgerät für Dieselmotoremissionen. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft*, **62**, 2002, pp. 7—12

[62] Ku, B.K. and Maynard, A.D. Comparing aerosol surface-area measurement of monodisperse ultrafine silver agglomerates using mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging. *J. Aerosol Sci.*, **36** (9), 2005, pp. 1108—1124

[63] Wilson, W.E. Use of the Electrical Aerosol Detector as an Indicator for the Total Particle Surface Area Deposited in the Lung, in Proceedings of the 2004 Air and Waste Management Association Conference, 2004

[64] Woo, K.-S., Chen, D.-R., Pui, D.Y.H. and Wilson, W.E. Use of continuous measurements of integral aerosol parameters to estimate particle surface area. *Aerosol Sci. Tech.*, **34**, 2001, pp. 57—65

[65] Maynard, A.D. Estimating aerosol surface area from number and mass concentration measurements. *Ann. Occup. Hyg.*, **47** (2), 2003, pp. 123—144

[66] Cheng, Y.-S. Condensation detection and diffusion size separation techniques. In: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications* (ed. Baron, P.A. and Willeke, K.), John Wiley & Sons, New York, 2nd edn., 2001, pp. 569—601

[67] Dahmann, D., Riediger, G., Schlatter, J., Wiedensohler, A., Carli, S., Graff, A., Grosser, M., Hojgr, M., Horn, H.G., Jing, L., Matter, U., Monz, C., Mosimann, T., Stein, H., Wehner, B. and Wieser, U. Intercomparison of mobility particle sizers (MPS). *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft*, **61** (10), 2001, pp. 423—428

[68] Flagan, R.C. Opposed Migration Aerosol Classifier (OMAC). *Aerosol Science and Technology*, **38** (9), 2004, pp. 890—899

[69] Marple, V.A., Olson, B.A. and Rubow, K.L. Inertial, gravitational, centrifugal, and thermal collection techniques. In: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications* (ed. Baron, P.A. and Willeke, K.), John Wiley & Sons, New York, 2nd edn., 2001, pp. 229—260

[70] Ramachandran, G., Johnson, E.W. and Vincent, J.H. Inversion Techniques for Personal Cascade Impactor Data. *J. Aerosol Sci.*, **27** (7), 1996, pp. 1083—1097

[71] Baltensperger, U., Weingartner, E., Burtscher, H. and Keskinen, J. Dynamic mass and surface area measurements. In: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications* (ed. Baron, P.A. and Willeke, K.), John Wiley & Sons, New York, 2nd edn., 2001, pp. 387—418

[72] Wexler, A.S. and Johnston, M.V. Real-time single-particle analysis. In: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications* (ed. Baron, P.A. and Willeke, K.), John Wiley & Sons, New York, 2nd edn., 2001, pp. 365—385

[73] Maynard, A.D. Overview of methods for analysing single ultrafine particles, In: *Ultrafine Particles in the Atmosphere*, Brown, L.M., Collings, N., Harrison, R.M., Maynard, A.D., and Maynard, R.L. Imperial College Press, London, UK, 2003

[74] Keyse, R.J., Garratt-Reed, A.J., Goodhew, P.J., and Lorimer, G.W. *Introduction to Scanning Electron Microscopy*. BIOS Scientific Publishers, Oxford, 1998

[75] Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy. Physics of image formation and microanalysis*, 2nd edn. Springer, Berlin, Germany, 1998

[76] Reimer, L. *Transmission Electron Microscopy. Physics of image formation and microanalysis*, 4th edn. Springer, Berlin, Germany, 1997

[77] Wallace, W.E. and Keane, M.J. USA 5,210,414, 1993, *Differential Surface Composition Analysis by Multiple-Voltage Electron Beam X-Ray Spectroscopy*. May 11, 1993

[78] Egerton, R.F. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. 2nd edn., Plenum Publishing Corporation, New York, 1996

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.30 Т58

Ключевые слова: воздух, рабочая зона, аэрозоли наночастиц, аэрозоли наноструктурированных частиц, ультрамелкие частицы, характеристики, оценка воздействия при вдыхании

Редактор *А.В. Маркин*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 25.05.2012. Подписано в печать 07.06.2012. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 3,75. Тираж 126 экз. Зак. 539.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru