

Метрологическое обеспечение идентификации озоноразрушающих веществ

Л. А. КОНОПЕЛЬКО, А. А. ДАЯНОВ

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева,
С.-Петербург, Россия, e-mail: lkonop@vniim.ru

Рассмотрено метрологическое обеспечение идентификации озоноразрушающих веществ. Указано на необходимость контроля озоноразрушающих галогензамещенных углеводородов, применения портативных приборов для выявления фальсификатов при таможенно-пограничном контроле.

Ключевые слова: галогензамещенные углеводороды, озоноразрушающие вещества, метрологическая прослеживаемость,

The metrological assurance of identification of ozone-depleting substances is considered. The necessity of ozone-depleting halogenated hydrocarbons control and use of portable instruments for disclosure of counterfeits at the customs border control is pointed out.

Key words: halogenated hydrocarbons, ozone-depleting substances, metrological traceability.

За последние 30 лет широкое распространение получили различные типы галогензамещенных углеводородов (ГЗУВ): хлорфторуглеродов, гидрохлорфторуглеродов и бромзамещенных углеводородов гидробромфторуглеродов. Галогензамещенные углеводороды используются в холодильных машинах и установках, бытовых холодильниках; в парфюмерии при изготовлении аэрозолей; в качестве выталкивающей основы в газовых баллончиках, негорючего газа, снижающего содержание кислорода в помещении, где произошло возгорание; вспенивающего вещества (агента) в производстве полиуретана (теплоизоляции, поролон и т. п.); при изготовлении микросхем и микрочипов.

Несмотря на широкое применение, необходимо учитывать серьезные отрицательные последствия от массового использования ГЗУВ. Эти вещества, попадая в атмосферу даже в незначительных количествах, активно влияют на озоновый слой атмосферы [1], разрушая его. Дело в том, что молекула ГЗУВ в атмосфере взаимодействует с влагой и, подвергаясь воздействию ультрафиолета и искровых разрядов (молний), за счет процессов гидролиза и пиролиза образует свободные атомы хлора, которые соединяются с атомами озона. Одна молекула хлора способна разрушить до ста тысяч молекул озона.

В связи с этим международное сообщество выработало соглашение — Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой, который был подписан представителями 46 стран [2]. В Российской Федерации принят пакет законодательных и нормативно-правовых документов в сфере охраны озонового слоя [3—5].

В настоящее время для замены озоноразрушающих веществ (ОРВ) в холодильных установках разработаны новые типы ГЗУВ: гидрофторуглероды, фторуглероды, перфторуглероды, углеводороды — так называемые озонобезопасные вещества (ОБВ). За длительный период времени, когда не были жестко определены правила по применению ОРВ, во всем мире было произведено огромное количество ГЗУВ, в том числе и тех, которые относятся к ОРВ. При этом нужно иметь в виду, что утилизация ОРВ — трудная и экономически весьма затратная процедура [6]. В результате создались не-

благоприятные условия, приводящие к массовой фальсификации, т. е. подмене ОБВ на ОРВ, поскольку потребительские свойства их, по сути, тождественны.

Чтобы предотвратить и полностью исключить применение ОРВ, требуется оперативный контроль всех ГЗУВ с целью выявления фактов фальсификации и определения, к какому типу относится конкретный продукт на основе ГЗУВ. Это необходимо прежде всего при таможенно-пограничном контроле, а также на промышленных предприятиях и в других организациях при использовании ГЗУВ в производстве. Поставляются ГЗУВ в различной таре (в сосудах под давлением, евротанках, канистрах, бочках и пр.) и в соответствии с физико-химическими свойствами могут находиться в жидком, газообразном и двухфазном (газожидкостном) состоянии. Процедура идентификации может проходить путем определения состава ГЗУВ (целевой компонент и примеси) на соответствие техническим условиям при производстве.

Наиболее полно методы определения хладагентов установлены в стандарте [7]. Для его реализации требуется следующее основное лабораторное оборудование: хромато-масс-спектрометр, состоящий из газового хроматографа и масс-селективного детектора, газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором. Идентификацию состава пробы проводят сравнением масс-спектров разделенных компонентов смеси с масс-спектрами, содержащимися в компьютерной библиотеке. Результатом библиотечного поиска является рапорт, включающий список соединений, расположенных в порядке убывания показателя P , характеризующего вероятность правильной идентификации. Компонент считают идентифицированным, если вычисленный программой сравнения масс-спектров показатель $P \geq 90\%$. Правильность идентификации анализируемых компонентов дополнительно контролируют по времени удерживания чистых компонентов. Идентификацию компонентов анализируемой смеси газохроматографическим методом проводят по значениям неисправленного времени удерживания по чистым компонентам, не реже одного раза в полгода, а также при смене колонки или насадки. Допускаемое относительное отклонение времени удерживания анализируемого и

чистого компонентов при одних и тех же условиях анализа и соизмеримых высотах пиков не должно превышать 3 %. Для анализа ГЗУВ в соответствии с [7] необходимо использовать методику и средства отбора согласно [8, 9].

Проведение идентификации указанными методами не обеспечивает необходимую оперативность контроля ГЗУВ на предмет отнесения их к ОРВ или ОБВ в условиях таможенно-пограничного контроля. Из портативных приборов контроля большое распространение получили инфракрасные (ИК) анализаторы ULTIMA ID PRO фирмы Neutronics [10]. Основным недостатком состоит в том, что они позволяют идентифицировать ограниченное число типов хладагентов в газовой или в паровой фазе (до 15 типов ГЗУВ).

Одна из особенностей оперативного контроля — необходимость анализа жидкой фазы газожидкостных ГЗУВ, так как только такой контроль может обеспечить безошибочный результат по отнесению конкретного вещества к ОБВ или ОРВ. Дело в том, что отбор и анализ газовой составляющей газожидкостных ГЗУВ может дать ошибочный результат из-за различной фугитивности входящих в состав ГЗУВ примесных веществ. Таким образом, нужен универсальный портативный прибор, обеспечивающий идентификацию широкого спектра ГЗУВ до 100 типов веществ при анализе жидкой фазы для жидких ГЗУВ и двухфазных ГЗУВ, а также специализированные системы пробоотбора.

Анализ различных методов идентификации ГЗУВ показал, что метод, основанный на применении регистрации спектров комбинационного рассеяния, удовлетворяет всем этим требованиям. В настоящее время имеется широкий выбор элементной базы для такого анализа. Выпускаются малогабаритные спектрометры и полупроводниковые лазеры, что позволяет создавать портативные приборы, так называемые раман-анализаторы [11]. Так, фирма «General Electric» (США) выпускает портативный идентификатор взрывчатых и наркотических веществ StreetLab, который поставляется в Россию и применяется при таможенном контроле, в крими-

налистических лабораториях, полиции, армии, МЧС, при проведении фармацевтического контроля. В основу работы прибора положен метод комбинационного рассеяния, позволяющий идентифицировать жидкие, твердые и порошкообразные вещества с использованием пополняемой библиотеки данных.

Для достижения высокой степени достоверной идентификации ГЗУВ необходимо обеспечить метрологическую прослеживаемость результатов идентификации к государственному первичному эталону единиц молярной доли и массовой концентрации газовых компонентов в различных

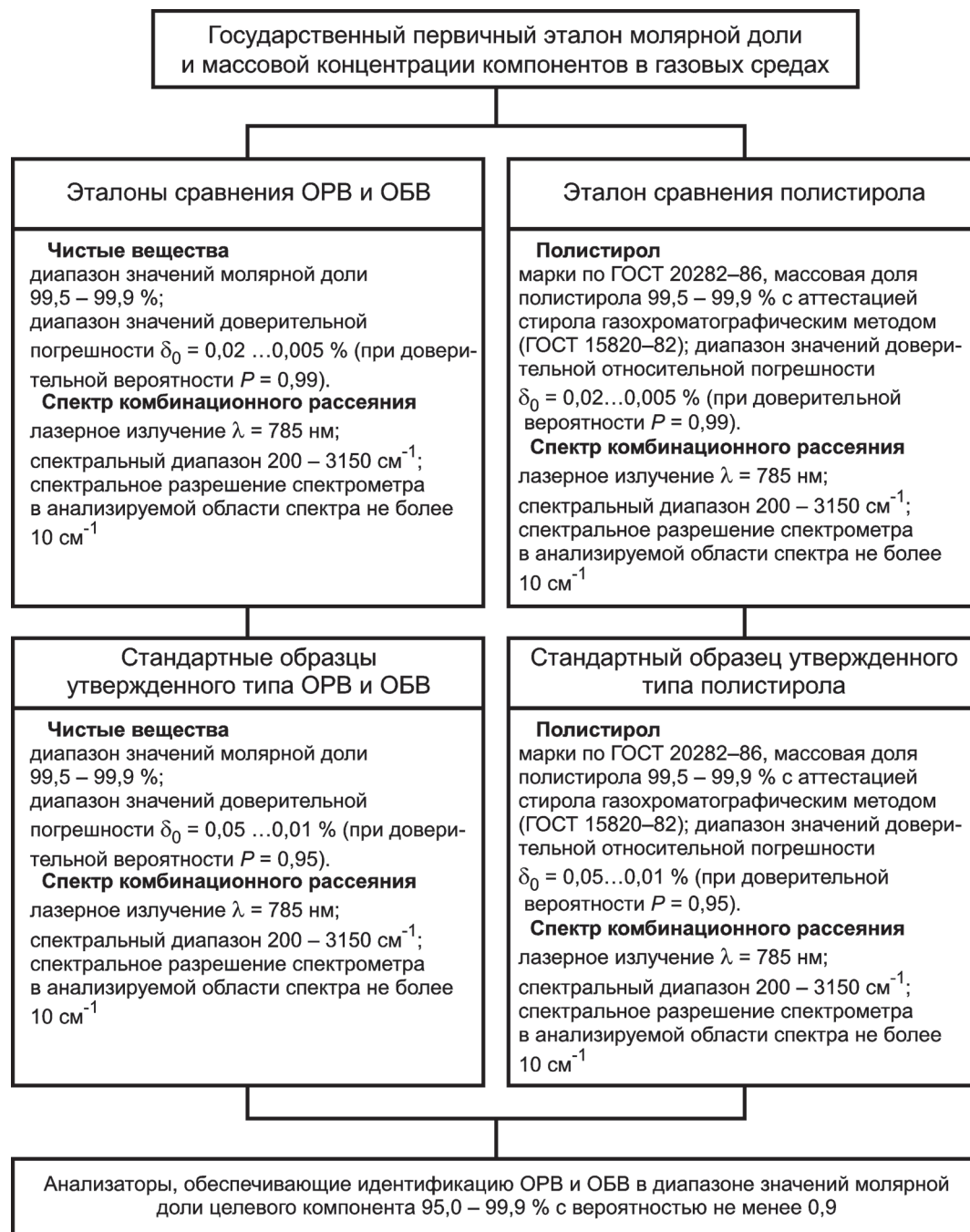


Схема обеспечения метрологической прослеживаемости результатов идентификации озоноразрушающих (ОРВ) и озонобезопасных (ОБВ) веществ

средах ГЭТ 154—2011 в соответствии с государственной поверочной схемой [11].

Решение этой задачи возможно на основе реализации схемы обеспечения метрологической прослеживаемости результатов идентификации, приведенной на рисунке. Для этого изготавливают эталоны сравнения всех типов ГЗУВ, имеющих концентрации целевого компонента в диапазоне молярной доли 99,5—99,9 % с относительной погрешностью 0,02—0,005 % при доверительной вероятности $P = 0,99$ %. Аттестацию эталона сравнения и определение степени чистоты ГЗУВ выполняют на хроматографе, хромато-масс спектрометре, входящем в состав ГЭТ 154—2011 путем нахождения суммы примесей и идентификации целевого компонента. Для эталонов сравнения ГЗУВ получают спектры комбинационного рассеяния на лабораторной эталонной спектральной установке в интервале 200—3150 см^{-1} со спектральным разрешением не более 10 см^{-1} , использованием лазера с длиной волны излучения 785 нм. Таким образом, в паспорт эталонов сравнения внесены как характеристики состава, так и спектр комбинационного рассеяния.

Эталон сравнения служит для аттестации стандартного образца (СО) ГЗУВ на аналитических приборах, и на лабораторной эталонной спектральной установке. Паспорт СО ГЗУВ также содержит аттестуемые аналитические характеристики и спектры комбинационного рассеяния в виде таблицы интенсивностей для длин волн с шагом не более 10 см^{-1} . Аттестованные СО ГЗУВ применяют для испытаний анализаторов ОРВ, проверок при выпуске из производства и в условиях эксплуатации, при диагностике, ремонте, а также при разработке новых типов раман-анализаторов.

Для упрощения процедуры опробования и предварительной диагностики исправности прибора применяют полистирол, у которого спектр комбинационного рассеяния имеет достаточно узкий пик на длине волны 1002 см^{-1} с полушириной менее 10 см^{-1} . Это позволяет установить четкое соответствие между спектром комбинационного рассеяния полистирола и ГЗУВ. Для обеспечения необходимого качества контроля анализаторов ОРВ изготавливают эталоны сравнения полистирола в соответствии с требованиями стандарта [12] и для определения примеси стирола газохроматографическим методом по стандарту [13]. В большой степени достоверность идентификации ГЗУВ анализатором, а также достижение высокой точности получения спектров комбинационного рассеяния на лабораторной эталонной спектральной установке зависит от алгоритмов обработки спектральной информации.

Результаты экспериментов на лабораторной эталонной спектральной установке показали, что из различных применяемых методов обработки спектральной информации [14, 15] наиболее точным оказался корреляционный метод. Он основан на применении алгоритма в соответствии с функцией

$$H = 1 - (L_m U_m)^2 / [(L_m L_m)(U_m U_m)], \quad (1)$$

$$\text{где } L_m = L - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n L_i, \quad U_m = U - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n U_i,$$

где H — степень сходства; L , U — библиотечный и идентифицируемый спектры.

Минимум функции (1) определяет наибольшее сходство спектров. Использование этого алгоритма, а также эталона сравнения ОРВ показало возможность идентификации ОРВ и ОБВ с вероятностью не менее 90 %.

На основе полученных результатов были созданы опытные образцы портативных анализаторов (индикаторов) хладагентов Хд2.840.016ТУ для применения при таможенном контроле со следующими характеристиками: идентификация 60 типов ГЗУВ (сжиженных газов и жидкостей) с возможностью расширения базы данных; масса анализатора 4,9 кг; время измерения не более 25 с; время непрерывной работы без подзарядки аккумулятора не менее 8 ч.

К ОРВ относятся не только указанные выше вещества, но и смеси с ними. Дальнейшая работа должна быть направлена на обеспечение идентификации используемых промышленностью смесей, содержащих ОРВ в своем составе. Для этого потребуются создать эталоны сравнения и СО утвержденного типа, имеющие достаточно высокую точность из-за большого сходства спектров разных смесей.

Литература

1. **Molina M. J., Rowland F. S.** Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone // *Nature*. 1974. V. 249. N. 5460. P. 810—814.
2. **Монреальский** протокол по веществам, разрушающим озоновый слой от 16.09.1987. [Официальный сайт]. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/montreal_prot.shtml (дата обращения 20.11.2013 г.)
3. **Федеральный закон РФ** от 7 мая 2013 г. № 96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха».
4. **Федеральный закон РФ** от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды».
5. **Федеральный закон РФ** от 15 ноября 2010 г. № 304-ФЗ «О ратификации Соглашения о порядке введения и применения мер, затрагивающих внешнюю торговлю товарами, на единой таможенной территории в отношении третьих стран».
6. **Askar'yan G. A. e. a.** Gas-Discharge cleaning of Atmosphere of chlorofluorocarbon (CFC) contamination // *Comments Plasma Phys. Controlled Fusion*. 1994. V. 16. N. 1. P. 43—63.
7. **ГОСТ Р 51521—99.** Хладагенты, пропелленты, продукция в аэрозольной упаковке и материалы полимерные. Методы определения озоноразрушающих веществ.
8. **ГОСТ 29173—91 (ИСО 2209—73).** Углеводороды галогензамещенные жидкие технические. Отбор проб.
9. **ГОСТ 8.578—2008.** ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах.
10. **Neutronics Inc.** [Электрон. ресурс]. <http://www.refrigerantid.com/refrigerant/ultima.html> (дата обращения 20.11.2013 г.)
11. **B&W Tek, Inc.** [Электрон. ресурс]. <http://bwtek.com/products/exemplar/> (дата обращения 20.11.2013 г.)
12. **ГОСТ 20282—86.** Полистирол общего назначения. Технические условия.
13. **ГОСТ 15820—82.** Полистирол и сополимеры стирола. Газохроматографический метод определения остаточных мономеров и неполимеризующихся примесей.
14. **Мильман Б. Л.** Введение в химическую идентификацию. СПб.: Изд-во ВВМ, 2008.
15. **Вершинин В. И., Дерендяев Б. Г., Лебедев К. С.** Компьютерная идентификация органических соединений. М.: Наука, 2002.

Дата принятия 27.01.2014 г.