Badanie wyrobów aerozolowych metodą promieniowania rentgenowskiego

Aerosol Product Testing X-Ray

Andrzej Czechowski (Biuro Nadzoru, GUM)
Adrian Bożydar Knyziak (Zakład Promieniowania i Drgań, GUM)

W artykule przedstawiono prawne aspekty kontroli wyrobów aerozolowych, wynikające z ustawy o towarach paczkowanych. Scharakteryzowano podstawowe metody pomiarowe odnoszące się do aerozoli oraz omówiono stosowaną w Polsce metodę promieniowania rentgenowskiego. Zaprezentowano stanowisko pomiarowe wykorzystujące promienie X, zbudowane w Zakładzie Promieniowania i Drgań Głównego Urzędu Miar.

In the paper, the legal aspects of the control of aerosol products resulting from the Law on prepackages goods is depicted. Fundamental methods relating to the measurement of aerosols are discussed. The X-ray method used in Poland is described. The measuring system using X-ray built in the Department of Radiation and Vibration at the Central Office of Measures is presented.

Wprowadzenie

Wyroby aerozolowe produkowane są obecnie z różnych materiałów i w różnorodnych kształtach zgodnie ze zmieniającym się zapotrzebowaniem konsumentów. Różnorodność rodzajów wyrobów aerozolowych jest olbrzymia, są one wykorzystywane w higienie osobistej, gospodarstwie domowym oraz przemyśle motoryzacyjnym, a także w lecznictwie i zwalczaniu szkodników. Wyroby aerozolowe podlegają specjalnym przepisom, przede wszystkim ze względu na wymagania dotyczące zapewnienia bezpieczeństwa ich użytkowania. W rozumieniu obowiązujących przepisów wyroby aerozolowe są towarami paczkowanymi.

Zgodnie z art. 4 ust. 1 pkt 1 ustawy o towarach paczkowanych (Dz. U. Nr 91, poz. 740, z późn. zm.) nadzorowi organów administracji miar podlega paczkowanie produktów, a w szczególności stosowany przez paczkującego system kontroli wewnętrznej ilości towaru paczkowanego. W zakresie tego nadzoru, właściwe terytorialnie organy administracji miar przeprowadzają kontrole doraźne w pomieszczeniach paczkującego, zlecającego paczkowanie, paczkującego na zlecenie, sprowadzającego lub importera oraz w miejscu paczkowania lub składowania towarów paczkowanych. Dla towarów paczkowanych dodatkowo oznaczonych znakiem „e", dyrektor właściwego terytorialnie okręgowego urzędu miar przeprowadza w takich samych pomieszczeniach (miejscach) kontrole planowe, w celu stwierdzenia poprawności stosowanego systemu kontroli wewnętrznej ilości towaru paczkowanego. Zatem w gestii organów administracji miar jest kontrola towarów paczkowanych w pomieszczeniach tych podmiotów, niezależnie od przyjętego przez niego systemu kontroli ilości wewnętrznej towaru paczkowanego. Rzetelność deklaracji producenta w zakresie ilości nominalnej podlega bowiem nadzorowi organów administracji miar.

Organy te przeprowadzają badania partii towaru paczkowanego z zastosowaniem metody referencyjnej wskazanej w ustawie o towarach paczkowanych. Badania próbek mogą być przeprowadzane w pomieszczeniach paczkującego, zlecającego paczkowanie, paczkującego na zlecenie, sprowadzającego, importera lub w wyspecjalizowanych laboratoriach wskazanych przez organy administracji miar.

Kryterium doboru metody pomiarowej

Zgodnie z § 1 ust. 7 załącznika nr 2 do ustawy o towarach paczkowanych błąd pomiaru podczas wyznaczania ilości rzeczywistej towaru paczkowanego nie powinien przekraczać 20 % dopuszczalnej ujemnej wartości błędu ilości towaru paczkowanego (T_1). Zalecane pojemniki aerozolowe z najistotniejszymi parametrami przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Dopuszczalne błędy pomiaru w zależności od objętości nominalnej pojemnika aerozolowego

Objętość nominalna (ml)	Pojemność pojemnika (ml)	T_1 (ml)	Błąd pomiaru (ml)	Błąd względny pomiaru (%)
25	40	2,3	0,5	2
50	75	4,5	0,9	1,8
75	110	4,5	0,9	1,2
100	140	4,5	0,9	0,9
125	175	5,6	1,1	0,88
150	210	6,8	1,4	0,93
200	270	9	1,8	0,9
250	335	9	1,8	0,72
300	405	9	1,8	0,6
400	520	12	2,4	0,6
500	650	15	3	0,6
600	800	15	3	0,5
750	1000	15	3	0,4

Metody kontroli wyrobów aerozolowych

Analizując obowiązujące przepisy w zakresie wyrobów aerozolowych należy stwierdzić, że ilość nominalna zawartości deklarowana na wyrobie aerozolowym powinna być wskazana w jednostkach masy i objętości albo tylko w jednostkach objętości. Wskazywanie dodatkowo masy na wyrobie aerozolowym (oprócz zawsze wymaganej objętości) staje się coraz częstszą praktyką producentów takich wyrobów, ze względu na szczególną prostotę systemu kontroli wewnętrznej ilości towaru paczkowanego tak oznaczonego wyrobu aerozolowego.

Podczas badań lub kontroli mogą więc występować trzy przypadki zależne od sposobu paczkowania i oznaczania wyrobu aerozolowego:

1. W przypadku deklarowanej przez producenta ilości nominalnej w jednostkach masy, wyznaczanie ilości rzeczywistej odbywa się bezpośrednio przez pomiar masy z wykorzystaniem tary średniej;
2. W przypadku deklarowanej przez producenta ilości nominalnej w jednostkach objętości, ilość rzeczywistą towaru paczkowanego wyznacza się:
   - bezpośrednio przez pomiar objętości,
   - pośrednio przez pomiar masy i gęstości.

Przykładami wyznaczenia ilości rzeczywistej wskazanej na opakowaniu w jednostkach objętości metodą pośrednią są:

a) wykorzystanie piknometru ciśnieniowego, czyli przyrządu pomiarowego umożliwiającego wyznaczenie gęstości mieszanki aerozolowej w zamkniętym wyrobie gotowym. Metoda ta dotyczy w szczególności produktów jednorodnych, np. dezodorantów, lakierów do włosów;

b) obliczanie gęstości wyrobu aerozolowego w oparciu o gęstość poszczególnych składników oraz ich masowego lub objętościowego udziału. W przypadku wyrobów aerozolowych gęstość mieszanki aerozolowej można obliczyć z poniższych wzorów (nie uwzględniają one np. możliwych zmian objętości wynikającej ze zmieszania komponentów):
   - przy określaniu składu metodą podania procentowego udziału masy:

$$\rho_M = \frac{A_m + B_m + \ldots + Z_m}{\frac{A_m}{\rho_A} + \frac{B_m}{\rho_B} + \ldots + \frac{Z_m}{\rho_Z}} \quad (1)$$

   - przy podawaniu składu w procentach objętości:

$$\rho_M = \frac{A_V \cdot \rho_A + B_V \cdot \rho_B + \ldots + Z_V \cdot \rho_Z}{A_V + B_V + \ldots + Z_V} \quad (2)$$

Zastosowane oznaczenia:

ρM – gęstość mieszanki aerozolowej w g/ml,

A_m, B_m, … Z_m – udział masowy określonego surowca w % ($A_m + B_m + \ldots + Z_m = 1$),

$A_V, B_V, \ldots Z_V$ – udział objętościowy określonego surowca w % ($A_V + B_V + \ldots + Z_V = 1$),
$\rho_A, \rho_B, \ldots \rho_Z$ – gęstość określonego surowca w g/ml.

Przykładami wyznaczenia ilości rzeczywistej wskazanej na opakowaniu w jednostkach objętości metodą bezpośrednią jest np. metoda badania kąta niestabilności napełnionego wyrobu aerozolowego na równi pochyłej. Metoda ta zapewnia w prosty sposób określenie objętościowego wyrobów jednorodnych.

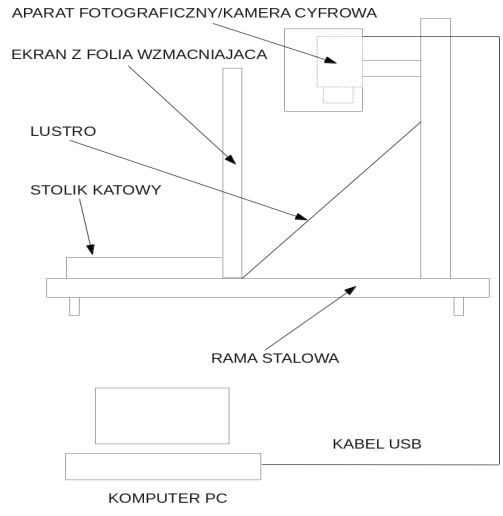
Powyższe metody mają pewne ograniczenia zarówno jeśli chodzi o rodzaje badanych produktów, jak i wymagania laboratoryjne.

Najbardziej uniwersalnym sposobem określania objętości próbek są badania przy użyciu technologii z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego. Ta metoda jest niezawodna i daje wyniki z wysoką dokładnością, ale wymaga dostępu do specjalistycznej aparatury rentgenowskiej. Takie stanowisko pomiarowe zostało zbudowane w Zakładzie Promieniowania i Drgań Głównego Urzędu Miar. Wykonanie zdjęcia rentgenowskiego zamkniętego wyrobu aerozolowego jest swoistym spojrzeniem do wnętrza pojemnika bez jakiejkolwiek mechanicznej ingerencji i daje jednoznaczne wyniki, co do oceny zawartości. Metoda ta może być realizowana jako niszcząca lub nieniszcząca, np. przez porównanie poziomu z wcześniej przygotowanymi wzorcami (np. z napełnieniami pomniejszonymi o wartości odpowiednich błędów). Metoda może być zobrazowana na kolejnych pojedynczych fotografiach lub przez umieszczenie obok siebie kilku puszek i wykonanie jednego zdjęcia.

Metoda promieniowania rentgenowskiego

Duża częstotliwość promieniowania rentgenowskiego i krótka długość fali (od 10 pm do 10 nm) sprawiają, że jest ono bardzo przenikliwe. Przy przechodzeniu przez materię część promieniowania zostaje pochłonięta, przez co wiązka promieniowania doznaje osłabienia natężenia. Stopień osłabienia zależy od rodzaju materiału, a ściślej od jego gęstości. Wykorzystując to zjawisko można prześwietlić napełnioną szczelnie zamkniętą metalową puszkę i obejrzeć jej zawartość. Widząc to, w łatwy sposób można wyznaczyć objętość wszystkich rodzajów towarów paczkowanych w postaci aerozoli zamkniętych w metalowych opakowaniach. Wyposażenie stanowiska potrzebnego do wyznaczenia objętości towarów paczkowanych w postaci aerozoli metodą promieniowania rentgenowskiego stanowią:

- aparat rentgenowski 160 kV,
- ława pomiarowa ze stanowiskiem kołpaka lampy rtg, na której umieszczony jest tor wizyjny,
- tor wizyjny opracowany i stosowany w laboratorium Zakładu Promieniowania i Drgań GUM, składający się w szczególności ze wzmacniacza obrazu (folii wzmacniającej) oraz lustra i cyfrowego aparatu fotograficznego (rys. 1),
- termometr,
- komputer PC.



Rys. 1. Tor wizyjny opracowany i stosowany w GUM

opr. własne

Zasada pomiaru polega na wykorzystaniu folii wzmacniającej, której zadaniem jest zamiana niewidzialnego promieniowania RTG na światło widzialne. Folia umocowana jest prostopadle w stosunku do osi wiązki promieniowania i równolegle do prześwietlanego obiektu. W tym przypadku ustawiona jest pionowo w specjalnie zaprojektowanej ramie. Za folią wzmacniającą umiejscowione jest lustro płaskie pod kątem 45° do niej. Na statywie zamocowany jest aparat fotograficzny w ołowianej obudowie. Obiektyw aparatu jest ustawiony tak, aby widział całą powierzchnię lustra. Przed folią wzmacniającą zamontowany jest stolik kątowy, na którym stawiane są badane obiekty. Przechodząc przez badany obiekt promieniowanie RTG jest częściowo w nim pochłaniane. Dzięki różnicy w pochłanianiu promieniowania RTG przez różne substancje, możliwe jest obserwowanie

Rys. 2. Zdjęcie badanej puszki z dwoma puszkami wzorcowymi

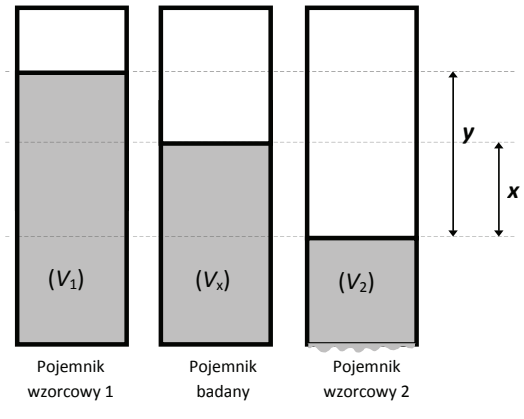
opr. własne

prześwietlanych obiektów. Na folii wzmacniającej powstaje obraz monochromatyczny, który jest następnie rzutowany na powierzchnię lustra. Aparat cyfrowy wykonuje zdjęcie powierzchni lustra i wysyła je za pośrednictwem kabla USB do komputera PC. W komputerze PC następuje przetwarzanie obrazu i jego analiza. W ten sposób uzyskuje się zdjęcie zawierające dwie puszki wzorcowe i jedną badaną umieszczoną w środku. Przykładowe zdjęcie ilustruje rys. 2.

Wzorcowe puszki są wcześniej napełnione wodą o wywzorcowanej objętości, co wykonywane jest w laboratorium Zakładu Fizykochemii GUM każdorazowo przed badaniem nowej partii wyrobu aerozolowego. Po wykonaniu zdjęcia możemy w podobny sposób postąpić z całą badaną próbą. Na obrazie (rys. 3) wyznaczane są parametry, które służą do obliczenia objętości na podstawie wzoru:

$$V_x = V_2 + \frac{x}{y}\left(V_1 - V_2\right) \tag{3}$$

Błąd wyznaczenia objętości aerozolu w pojemniku przy zastosowaniu opisanej metody pomiarowej nie przekracza 0,4 %, a jego główną przyczyną jest m.in. subiektywna ocena osoby wykonującej pomiar, jakość monitora komputera PC czy zdolność rozdzielcza toru wizyjnego. W przypadku braku pustych puszek wzorcowych, objętość zawartości wyrobu aerozolowego można wyznaczyć metodą dopasowania graficznego lub metodą segmentacji, które zostały opracowane w Głównym Urzędzie Miar. Błąd wyznaczenia objętości aerozolu w pojemniku przy zastosowaniu tych metod również nie przekracza 0,4 %. Aktualnie trwają prace nad automatyzacją obu metod i ich wdrożeniem.



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie obrazu puszek na zdjęciu

opr. własne

Podsumowanie

Na zakończenie trzeba podkreślić, że standardowe kontrole wynikające z uregulowań ustawy o towarach paczkowanych, charakteryzuje mała uciążliwość ze strony organów administracji miar w stosunku do podmiotów kontrolowanych. Generalnie kontrole te trwają kilka godzin i odbywają się praktycznie w magazynie wyrobów gotowych. Natomiast w przypadku wyżej zaprezentowanej metody pomiaru wyrobów aerozolowych, badanie metrologiczne partii dopuszczonej przez kontrolowanego do obrotu jest bardziej złożone i związane z oczekiwaniem na wynik badania w innym laboratorium. Niemniej jednak, co szczególnie podkreślają kontrolowani przedsiębiorcy, pozytywna ocena systemu kontroli wewnętrznej ilości towaru paczkowanego, wykonana przez organy administracji miar podczas kontroli, jest swoistym zatwierdzeniem procedur stosowanych przez producenta i gwarantuje, że ilość rzeczywista towaru paczkowanego odpowiada ilości nominalnej deklarowanej na opakowaniu. Wyeliminowanie nieprawidłowości w procesie paczkowania towarów ujawnionych przez inspektorów organów administracji miar, w wyniku kontroli, dają konsumentom poczucie, że zakupiony towar jest zgodny z deklaracją ilościową producenta.