

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ  
И МЕТРОЛОГИИ (РОССТАНДАРТ)

ФГУП “РОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ИНФОРМАЦИИ  
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И ОЦЕНКЕ СООТВЕТСТВИЯ”  
(ФГУП “СТАНДАРТИНФОРМ”)

Reg. № 9144

## Стандартный метод определения содержания бенз- $\alpha$ - пирена (BaP) в техническом углероде

*Standard Test Method for Determination of Benzo- $\alpha$ -Pyrenen In Carbon Black*

**ЗАРЕГИСТРИРОВАНО**

Федеральное агентство по  
техническому регулированию  
и метрологии

**ФГУП “СТАНДАРТИНФОРМ”**

Номер регистрации: **9144/ASTM D**

Дата регистрации: **28.02.2017**

Обозначение стандарта

**ASTM D7771-15 на русском языке**

Организация: ПК 6 ТК 160

Переводчик: ПК 6 ТК 160

Редактор: ПК 6 ТК 160

Кол-во стр. перевода: 18

Дата сдачи перевода: 14.02.2017

**Перевод аутентичен  
оригиналу**

**Москва  
2017 г.**



## Стандартный метод определения содержания бенз- $\alpha$ -пирена (BaP) в техническом углероде

Настоящий стандарт издаётся под постоянным номером D7771; число, следующее за номером, указывает год первоначального принятия или, если стандарт пересматривался, год последнего пересмотра. Число в скобках указывает год последнего утверждения. Наличие буквы "эпсилон" ( $\epsilon$ ) указывает на редакционное изменение со времени последнего пересмотра или утверждения.

### 1 Область применения

1.1 Данный метод испытания распространяется на определение количественных и качественных показателей, связанных с содержанием бенз- $\alpha$ -пирена (BaP), являющегося специфическим полициклическим ароматическим углеводородом (ПАУ), на техническом углероде. Метод испытания включает экстрагирование толуолом в аппарате Сокслета и анализ при использовании газовой хроматографии и масс-спектрометрии (GC/MS). Настоящий метод испытания не предназначен для оценки соответствия техуглерода, используемого в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами, требованиям Американского Управления по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (FDA 21 CFR 178.3297).

1.2 Стандартными следует считать значения, выраженные в единицах Международной системы единиц (SI). Никакие другие единицы измерения не включены в настоящий стандарт.

1.4 *Настоящий стандарт не имеет цели рассмотрения всех вопросов безопасности, связанных с его применением, если таковые имеются. Пользователь настоящего стандарта должен предварительно установить надлежащие меры по обеспечению безопасности и охраны труда, а также определить применимость нормативных ограничений.*

### 2 Нормативные ссылки

#### 2.1 Стандарты ASTM:<sup>2</sup>

D4483 Методика определения прецизионности стандартных методов испытаний в резиновой промышленности и промышленности технического углерода

#### 2.2 Стандарт EPA:<sup>3</sup>

Метод 8270D Полупелетучие органические соединения, определяемые с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии (GC/MS)

#### 2.3 Федеральный стандарт:

21 CFR 178.3297 Пищевые добавки косвенного действия: вспомогательные средства, технологические добавки, дезинфицирующие средства, красители для полимеров.<sup>4</sup>

---

<sup>1</sup> Данный метод испытания находится в ведении Комитета D24 по техническому углероду Американского общества по испытаниям и материалам (ASTM) и в непосредственном ведении Подкомитета D24.66 по охране труда, безопасности и защите окружающей среды.

Настоящее издание утверждено 1 января 2015 года. Опубликовано в феврале 2015. Первоначально стандарт был издан в 2011 году. Последнее предыдущее издание было утверждено в 2013 году под номером D7771-13. Буквенно-цифровой идентификатор настоящего стандарта (DOI): 10.1520/D7771-15.

<sup>2</sup> Стандарты ASTM, на которые дана ссылка, можно запросить на Web-сайте ASTM ([www.astm.org](http://www.astm.org)) или через службу оказания услуг потребителям ([service@astm.org](mailto:service@astm.org)). Информация о номерах томов Ежегодника стандартов ASTM представлена на странице сводных данных по стандартам на Web-сайте ASTM.

<sup>3</sup> Стандарт можно получить, обратившись в Агентство по защите окружающей среды (EPA), США: Ariel Rios Bldg., 1200 Pennsylvania Ave., NW, Washington, DC 20004, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/newmeth.htm#8270D>.

<sup>4</sup> Стандарт можно получить, обратившись в Государственную типографию США: U.S. Government Printing Office, Superintendent of Documents, 732 N. Capital St., NW., Washington, DC 20402-0001.



### 3 Терминология

3.1 *Определения терминов, специфичных для данного стандарта:*

3.1.1 *бенз-а-пирен (BaP)*, известный также как 3,4-бензпирен или бенз-а-пирен, является специфическим полициклическим ароматическим углеводородом (ПАН) или полиядерным ароматическим углеводородом, состоящим из конденсированных ароматических колец, не содержащих гетероатом или замещающую группу.

3.1.1.1 *Комментарий* – ПАНs, источником которых являются такие природные материалы как нефть, каменный уголь и смола, образуются в результате неполного сжигания углеводородов. Источниками ПАНs могут быть и многие другие продукты и процессы. BaP представляет собой пятиядерный ПАН с формулой  $C_{20}H_{12}$ , который связан с пиреном путём присоединения группы фенилена в  $\alpha$ -позиции.

### 4 Сущность метода испытания

4.1 Образец технического углерода экстрагируют толуолом в аппарате Сокслета в течение 16 ч. Экстракт, подвергнутый концентрированию, анализируют с помощью газовой хроматографии и масс-спектрометрии (GS/MS) на предмет содержания BaP. Количественное определение BaP осуществляется при использовании внутреннего стандарта.

### 5 Назначение и применение

5.1 Данный метод испытания предназначен для определения концентрации BaP, экстрагированного из технического углерода толуолом в аппарате Сокслета.

### 6 Аппаратура

6.1 *Экстрактор Сокслета с дефлегматором*, вместимостью 50 см<sup>3</sup> или 100 см<sup>3</sup>.

6.2 *Экстракционные гильзы*, стеклянные или целлюлозные, вместимостью приблизительно от 50 см<sup>3</sup> до 70 см<sup>3</sup>. Это может быть, например, стеклянная экстракционная гильза диаметром 35 мм и высотой 90 мм, с крупной пористостью (пористость от 70 мкм до 100 мкм, подобная пористости экстракционной гильзы Ace Glass размером C, пористостью B, Код 14).

6.3 *Нагреватель*, подходящий для колбы, описанной в 6.4.

6.4 *Колбы для кипячения* вместимостью, например, 250 см<sup>3</sup> для аппарата Сокслета.

6.5 *Стеклянные шарики* размером от 180 мкм до 250 мкм (60/80 меш) в случае использования стеклянных экстракционных гильз. Шарики должны обладать высокой степенью чистоты или быть экстрагированными толуолом.

6.6 *Политетрафторэтиленовые или стеклянные шарики* для кипячения диаметром приблизительно 3 мм.

6.7 *Стекловата* с высокой степенью чистоты или экстрагированная толуолом.

6.8 *Роторный испаритель*, оборудованный водяным термостатом с регулируемой температурой, автоматическим регулятором давления, и мембранным вакуумным насосом, стойким к воздействию растворителя.

6.9 *Устройство для продувки сжатым азотом*, снабжённое водяным термостатом и регулятором давления азота.

6.10 *Грушевидные колбы для роторного испарителя*, вместимостью, например, 25 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup> и 100 см<sup>3</sup>.



- 6.11 *Газовый хромато-масс-спектрометр (GC/MS)* с автоматическим пробоотборником
- 6.11.1 Масс-спектрометрия с возможностью электронного удара (EI) и режимом одноионного мониторинга (SIM).
- 6.11.2 *Газохроматографическая капиллярная колонка* – Для анализа PAHs обычно используют газохроматографическая колонка с 5%-ным фенилметилсиликоновым покрытием.
- 6.11.3 *Деактивированный прямой боросиликатный лайнер (вкладыш) с небольшим кусочком стекловаты* – Такой вкладыш может использоваться до тех пор, пока разрешение хроматографического пика остаётся удовлетворительным.
- 6.11.4 Альтернативным лайнером является недеактивированный лайнер со стекловатой (прямой лайнер внутренним диаметром 4 мм) для разделённого/неразделённого инжестирования пробы. Такой лайнер перед использованием должен подвергаться дезактивации силанизирующим агентом. Ещё одним альтернативным лайнером является лайнер с фторуглеродными уплотнениями для разделённого/неразделённого инжестирования пробы. Лайнер подобного типа содержит кондиционированную силанизованную стекловату. Другие лайнеры применимы при условии, что при их использовании можно получить приемлемые результаты.
- 6.11.5 Позолоченное уплотнение для газохроматографического инжесторного порта или какое-либо другое подобное инертное уплотнение.
- 6.11.6 Флаконы из стекла жёлтого цвета с крышками с тефлоновым покрытием, для автоматического пробоотборника газового хромато-масс-спектрометра.
- 6.11.7 Обжимной инструмент
- 6.12 *Регулируемые микропипетки* вместимостью 1000 мкл, 200 мкл, 20 мкл.
- 6.13 *Микрошприцы разной вместимостью* (например, 10 мкл и 100 мкл).
- 6.14 *Флаконы из стекла жёлтого цвета* с крышками из резины с тефлоновым покрытием, вместимостью 4 см<sup>3</sup>.
- 6.15 *Мерные колбы из стекла жёлтого цвета*, вместимостью 2 см<sup>3</sup>, 3 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup>, 25 см<sup>3</sup> и 100 см<sup>3</sup>.
- 6.16 *Аналитические весы* с точностью 0,01 мг.
- 6.17 *Термостат с гравитационной конвекцией*, в котором может поддерживаться температура 40 °C ± 10 °C, служащий для замедления охлаждения лабораторной стеклянной посуды, извлечённой из муфельной печи.
- 6.18 *Печь*, в которой может поддерживаться температура 500 °C ± 25 °C, служит для выжигания органических загрязняющих веществ с поверхности стеклянной посуды.
- 6.19 *Манометр* для измерения давления в пределах 5 кПа ± 0,3 кПа.

## 7 Реактивы и материалы

7.1 *Чистота реактивов* – Во всех испытаниях должны применяться химикаты класса реактивов. В отсутствии других указаний имеется в виду, что все реактивы должны соответствовать спецификациям Комитета по реактивам для анализа Американского химического общества, где имеются такие спецификации.<sup>5</sup> Реактивы других классов применимы при условии предварительной проверки, что данный реактив имеет достаточно высокую чистоту, позволяющую его использование без понижения точности определения.

7.2 Отдельные исходные стандартные растворы ВаР природного происхождения и внутренние стандартные растворы (ВаР, дейтерированного или меченного изотопом С13) можно приобрести в готовом виде. Такие растворы готовят из твёрдых материалов или индивидуальных растворов (Таблица 1).

<sup>5</sup> Спецификации на реактивы можно приобрести, обратившись в Американское химическое общество (American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC). Рекомендации по испытаниям реактивов, не указанных в реестре Американского химического общества, см. в "Аналитических стандартах для лабораторных химических реактивов" (Analard Standards for Laboratory Chemicals; BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K.), а также в сборнике стандартов "Фармакопея США и Национальный фармакологический справочник" (United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD).



Таблица 1 – Природные и дейтерированные соединения ВаР

Природный ПАХ	№ CAS	Дейтерированный ПАХ	№ CAS	ПАХ, меченный изотопом C13	№ CAS
Бенз-а-пирен	50-32-8	d <sub>12</sub> - Бенз-а-пирен	63466-71-7	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -Бенз-а-пирен	нет

7.2.1 Рекомендуемая концентрация исходных стандартных растворов ВаР природного происхождения составляет от 80 мкг/см<sup>3</sup> до 100 мкг/см<sup>3</sup>.

7.2.2 Рекомендуемая концентрация дейтерированного ВаР (d<sub>12</sub>-бенз-а-пирена) и изотопомеченного ВаР (<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-бенз-а-пирен) в исходном внутреннем стандартном растворе (IS) тоже составляет от 80 мкг/см<sup>3</sup> до 100 мкг/см<sup>3</sup>.

7.2.3 Все приобретённые стандартные растворы ВаР, степень чистоты которых должна быть 98 % и выше, должны быть аттестованы производителем на предмет чистоты и концентрации. Стандартные растворы надлежит хранить в соответствии с рекомендацией производителя. Как правило, такие соединения защищают от воздействия света и периодически проверяют для выявления признаков разложения и испарения. Замену/повторную аттестацию исходных стандартных растворов ВаР надлежит выполнять один раз в год, но эта процедура может быть осуществлена раньше, если сравнение с образцами для контроля качества (QC) покажет наличие проблемы.

7.3 *Толуол*, применимый для газохроматографического анализа с высокой разрешающей способностью (чистота 99,99 %).

7.4 *Ацетон* применимый для газохроматографического анализа с высокой разрешающей способностью (чистота 99,99 %).

7.5 *Гелий* класса реактива, применимый для GC/MS.

7.6 *Азот* класса реактива для аналитических целей.

7.7 Колонки, заполненные силикагелем, для извлечения полярных соединений методом твёрдофазной экстракции (SPE).

7.7.1 *Картриджи для твёрдофазной экстракции на основе силикагеля*, однократного применения, вместимостью приблизительно от 5 см<sup>3</sup> до 10 см<sup>3</sup>.<sup>6</sup>

7.7.1.1 *Подготовка картриджа для твёрдофазной экстракции на основе силикагеля* – Картриджи подготавливают и используют, соблюдая инструкцию производителя. Типичный способ подготовки заключается в смачивании картриджа элюирующим растворителем (толуолом), который берётся в количестве приблизительно 10 см<sup>3</sup>. Смачивающий растворитель удаляют.

7.7.2 *Альтернативный метод SPE: использование гравитационной колонки, заполненной адсорбентом силикагель/13% H<sub>2</sub>O:*

7.7.2.1 *Приготовление адсорбента силикагель/13 % H<sub>2</sub>O* – Насыпают 200 г силикагеля (высокая степень чистоты, тип 60, размер частиц от 0,063 мм до 0,200 мм) в стеклянный флакон с завинчивающейся крышкой; добавляют 30 г деионизированной воды небольшими порциями (например, по 2 см<sup>3</sup>), используя пипетку. После добавления каждой порции воды флакон с силикагелем встряхивают для равномерного распределения смоченного адсорбента. Не допускают агрегирования частиц в процессе выполнения этой процедуры. Если агрегирование происходит, встряхивают флакон, пока не будет получен однородный материал. В заключение встряхивают закрытый флакон в течение 8 ч с помощью верхнеприводной мешалки. При надлежащем хранении хорошо закрытого флакона адсорбент остаётся пригодным для использования не менее 6 мес.

7.7.2.2 *Подготовка гравитационной колонки, заполненной адсорбентом силикагель/13 % H<sub>2</sub>O* – Вставляют пробку из стекловаты в нижнюю часть наконечника пипетки (например, внутренним диаметром от 8 мм до 10 мм и вместимостью 5 см<sup>3</sup>). Поместив 1 г силикагеля/13 % H<sub>2</sub>O в колонку, осторожно постукивают по колонке для оседания силикагеля. Закрывают слой адсорбента пробкой из стекловаты, подвергают колонку предварительному элюированию циклогексаном в количестве 5 см<sup>3</sup>. Удаляют циклогексановый элюат.

<sup>6</sup> На момент опубликования стандарта комитету был известен только один поставщик картриджей Sep-Pak: Waters, 34 Maple Street, Milford, MA 01757 (www.waters.com). Данные по другим поставщикам следует направлять в штаб-квартиру ASTM International. Они будут рассмотрены на заседании соответствующего технического комитета, на котором заявитель может присутствовать.



## 8 Риски

8.1 Выполнение данного испытания связано с использованием опасных материалов, операций и оборудования. Данная процедура не имеет цели рассмотрения всех вопросов безопасности, связанных с проведением испытания. Персонал, выполняющий испытание, должен проанализировать риски. Пользователю необходимо провести анализ всех паспортов безопасности материалов (MSDS), руководств, опасных процедур, приняв надлежащие меры безопасности. Известно, что некоторые соединения ПАВ обладают мутагенными, канцерогенными и тератогенными свойствами. По существу, концентрированные экстракты технического углерода, содержащие ПАВ, тоже могут обладать такими вредными свойствами. Используемые в испытании растворители являются горючими. Необходимо предусмотреть надлежащие индивидуальные средства защиты для персонала.

## 9 Приготовление стандартных растворов

9.1 Газовый хромато-масс-спектрометр (GC/MS) калибруют, используя пять растворов природного ВаР и ВаР, служащего в качестве внутреннего стандарта (IS). Рекомендуемые концентрации ВаР должны быть в пределах от 0,0125 мкг/см<sup>3</sup> до 1,0 мкг/см<sup>3</sup> (частей/миллион). Другие концентрации применимы в зависимости от области применения материала. Концентрацию внутреннего стандарта поддерживают постоянной в калибровочном интервале. Предпочтительно, чтобы концентрация внутреннего стандарта представляла собой среднее значение в выбранном калибровочном интервале (например, от 0,3 мкг/см<sup>3</sup> до 0,6 мкг/см<sup>3</sup>). Более низкое значение концентрации ВаР может быть использовано в случае высококачественного технического углерода. Концентрация внутреннего стандарта должна поддерживаться так, чтобы отношение S/N составляло не менее 15/1 в условиях стандартного режима работы прибора. Описание процедур приготовления требуемых растворов разного типа приведено в 9.2 – 9.4.

9.2 *Приготовление стандартных растворов природного ВаР для проведения калибровки* – Добавляя толуол в стандартный исходный раствор природного ВаР, приведенный в 7.2, готовят пять растворов объемом не менее 10 см<sup>3</sup> в концентрациях, указанных ниже, в лабораторной посуде из стекла желтого цвета. Применимы и другие концентрации, но концентрация одного уровня не должна превышать концентрацию другого уровня более чем в четыре раза. Перед разбавлением раствора до конечного объема добавляют в каждый стандартный раствор надлежащий объем материала (например, 10 мкл раствора внутреннего стандарта, о котором говорится в 9.3, переносят в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup>), чтобы получить конечную концентрацию внутреннего эталона 0,500 мкг/см<sup>3</sup>. Другие аликвотные части и конечные объемы могут быть использованы для достижения требуемых концентраций. Флаконы плотно закрывают, тщательно встряхивают для перемешивания содержимого и маркируют.

Стандартный раствор природного ВаР 5	1,00 мкг/см <sup>3</sup>
Стандартный раствор природного ВаР 4	0,500 мкг/см <sup>3</sup>
Стандартный раствор природного ВаР 3	0,200 мкг/см <sup>3</sup>
Стандартный раствор природного ВаР 2	0,0500 мкг/см <sup>3</sup>
Стандартный раствор природного ВаР 1	0,0125 мкг/см <sup>3</sup>

9.3 *Приготовление разбавленного раствора внутреннего стандарта* – Используя исходный раствор внутреннего стандарта, описанный в 7.2, готовят не менее 10 см<sup>3</sup> разбавленного раствора внутреннего стандарта, добавляемого в пробы и калибровочные стандартные материалы. Может быть использована любая конечная концентрация в пределах, применимых для калибровки (например, 0,500 мкг/см<sup>3</sup>). Чтобы получить такую конечную концентрацию, разбавленный раствор внутреннего стандарта должен быть концентрацией 50,0 мкг/см<sup>3</sup>. Добавляя 10 мкл раствора внутреннего стандарта в конечный объем, составляющий 10 см<sup>3</sup>, получают концентрацию 0,500 мкг/см<sup>3</sup>.

9.4 Все неиспользуемые стандартные растворы должны храниться в ёмкостях из жёлтого стекла в холодильнике (при температуре менее 6 °С). Необходимо следить за истечением срока годности стандартных растворов. Обнаружив признаки понижения качества материалов, необходимо приготовить новые стандартные растворы.





## 10 Подготовка и экстрагирование проб технического углерода

10.1 Вся лабораторная стеклянная посуда, с которой технический углерод контактирует, не должна содержать ВаР в пределах количественного определения. При анализе высокочистого технического углерода и технического углерода, в котором предполагается более высокое содержание ВаР, настоятельно рекомендуют использовать отдельную лабораторную посуду и экстракционные устройства. Надлежит регулярно проводить испытания контрольных образцов.

10.2 Стеклянную посуду необходимо ополаскивать толуолом и ацетоном после использования. Обработанную посуду сушат в термостате при температуре 150 °С.

10.3 При испытании технического углерода с низким содержанием ВаР рекомендуют выполнять предварительное экстрагирование экстракционной установки не менее 4 ч. Стеклянные экстракционные гильзы, не прошедшие термическую обработку в печи, как описано в 10.5, должны быть подвергнуты предварительному экстрагированию в течение 4 ч. Целлюлозные экстракционные гильзы также подлежат предварительному экстрагированию в течение 4 ч. После предварительного экстрагирования гильзы сушат, например, в вакуумной сушильной печи, перед использованием.

10.4 Устройства одноразового использования типа целлюлозных экстракционных гильз промывают толуолом и сушатся перед использованием в вакуумной печи.

10.5 Если многократные очистки и экстрагирования не сопровождаются получением чистых контрольных проб, некоторые стеклянные изделия могут быть тоже подвергнуты термообработке не менее 6 ч в печи при температуре, например, 500 °С. Термообработка применима и для стеклянных экстракционных гильз, если они используются. Необходимо выяснить у производителя, могут ли стеклянные изделия выдержать температуру термообработки. Например, маловероятно, что аппарат Сокслета может выдержать такую температуру.

10.6 Если используют стеклянные экстракционные гильзы, их необходимо проверить на скорость вытекания жидкости при комнатной температуре, налив в экстракционную гильзу 50 см<sup>3</sup> толуола. Время вытекания 40 см<sup>3</sup> жидкости из экстракционной гильзы не должно превышать 95 с. В противном случае гильза должна быть забракована. Экстракционные гильзы сушат чистым азотом.

10.7 В стеклянные экстракционные гильзы, если они используются, помещают стеклянные шарики размером 60/80 меш слоем толщиной 1 см. Допустимо использование шариков других размеров.

10.8 В высушенную экстракционную гильзу взвешивают пробу технического углерода массой 10 г ± 0,1 г с точностью до 1 мг. Регистрируют точное значение массы как  $W_{св}$ .

10.8.1 Пылящий технический углерод перед экстрагированием должен подвергаться уплотнению при использовании толуола. Для этого взвешивают технический углерод массой 10 г ± 0,1 г в лабораторный стакан и добавляют толуол аликвотными частями, составляющими приблизительно 1 см<sup>3</sup>. Смешивают технический углерод с толуолом шпателем после добавления каждой аликвотной части. Такая процедура приводит к уплотнению технического углерода и образованию гранул. Добавляют толуол в количестве, достаточном для уплотнения всей пробы с образованием примитивно приготовленных гранул. Химический стакан с техническим углеродом помещают в вытяжной шкаф на ночь для испарения растворителя. После испарения растворителя разрушают шпателем наиболее крупные гранулы технического углерода. Всю пробу гранулированного технического углерода переносят в экстракционную гильзу.

10.9 Помещают пробку из стекловаты или сворачивают верхнюю часть целлюлозной гильзы над пробой технического углерода. Пробка из стекловаты должна быть помещена так, чтобы стекловата контактировала с техническим углеродом для обеспечения дренирования растворителя через стекловату в слой технического углерода.

10.10 Помещают несколько стеклянных шариков в чистую колбу для кипячения вместимостью 250 см<sup>3</sup> и наливают приблизительно 150 см<sup>3</sup> толуола. Собирают экстракционный аппарат. Для поддержания однородной температуры в системе оборачивают экстрактор Сокслета и колбу для кипячения алюминиевой фольгой. Регистрируют номер позиции экстрактора Сокслета, идентификационные данные экстракционной гильзы (в случае использования стеклянных экстракционных гильз) и дату выполнения экстракции.



## 10.11 *Настройки прибора и условия экстракции*

### 10.11.1 Пробы экстрагируют в течение 16 ч.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 – Исследователь Намм и его коллеги<sup>7</sup> показали, что 16 ч достаточно для отбора 95 % ВаР, экстрагируемого в течение 48 ч из технического углерода с относительно высоким содержанием ПАХс.

10.11.2 Включают подачу воды. Рекомендуют, чтобы реле расхода воды, соленоидный клапан для включения или выключения подачи воды и таймер были смонтированы так, чтобы обеспечить выполнение нижеуказанных действий.

10.11.2.1 Прерывание подачи воды должно приводить к остановке таймера, выключению нагревателя и соленоидного клапана.

10.11.2.2 Отключение подачи электроэнергии должно сопровождаться прекращением действия таймера и выключением соленоидного клапана, не допуская самопроизвольное включение нагревателя после восстановления подачи электроэнергии.

10.12 Азот должен непрерывно поступать по трубке, соединённой с конденсаторами, на протяжении всего времени экстрагирования при очень низком расходе, составляющем приблизительно от 10 ст.см<sup>3</sup>/мин до 15 ст.см<sup>3</sup>/м. В случае избыточно высокого расхода азота может происходить испарение толуола из аппарата Сокслета.

10.13 Включают нагреватель, установив настройку температуры на низкое значение.

10.14 По истечении от 5 мин до 20 мин содержимое колб должно быть на грани закипания. Осторожно встряхивают аппарат для инициирования закипания толуола. Как только толуол закипит, устанавливают температуру нагрева на более высокое значение. Через 30 мин проверяют, что толуол капает из конденсатора.

10.15 По истечении не менее 4 ч экстрагирования проверяют и регулируют нагреватель так, чтобы обеспечить достижение нижеуказанных условий.

10.15.1 Продолжительность цикла, выполняемого в каждом аппарате Сокслета, составляет менее 6 мин (приблизительно 10 циклов/ч). В течение этого времени аппарат Сокслета заполняется и растворитель откачивается через сифонную трубку. Следует иметь в виду, что это время не распространяется на слив растворителя. Время слива растворителя описано в 10.15.2.

10.15.2 Если используются стеклянные экстракционные гильзы, время слива растворителя из гильз должен составлять менее 15 мин. Время слива измеряется в условиях понижения температуры (для прекращения капания растворителя из конденсатора) путём визуального определения продолжительности слива большей части растворителя из экстракционной гильзы. Если время слива не соответствует вышеуказанному времени, экстракционную гильзу заменяют и повторно выполняют экстрагирование.

10.16 Экстрагируют пробы непрерывно в течение 16 ч, периодически проверяя уровень толуола на предмет потенциальных потерь в результате испарения. Чтобы предотвратить деградацию экстрагированного ВаР в результате избыточного нагрева стеклянных стенок, в колбе должен оставаться толуол в достаточном количестве, в частности, на этапе, когда аппарат Сокслета заполнен и растворитель начинает откачиваться.

10.17 Если объём оставшегося растворителя оказывается избыточно малым, экстрагирование должно быть прервано с добавлением свежего толуола в экстрактор после охлаждения. Подачу азота надлежит контролировать и регулировать в случае необходимости. Затем экстрагирование возобновляют, завершая процедуру по истечении требуемого времени экстракции.

---

<sup>7</sup> Хэм и коллеги, "Исследования миграционного поведения и экстрагирования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из смесей вулканизированной резины, содержащих технический углерод в качестве усиливающего наполнителя", *Химия и технология резины*, том 82, выпуск 2, 2009. Hamm et al, "Investigations on the extraction and migration behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from cured rubber formulations containing carbon black as reinforcing agent," *Rubber Chemistry & Technology*, Vol 82, Issue 2, 2009.





## 11 Приготовление экстракта перед газохроматографическим/масс-спектрометрическим анализом

11.1 Описание двух процедур подготовки экстракта (Часть А и Часть В) приведено ниже. Любая из этих процедур может быть использована.

### Часть А

11.2 По истечении установленного времени экстрагирования охлаждают аппарат Сокслета и извлекают гильзу.

11.3 Полученный толуольный экстракт переносят в ротационный испаритель и концентрируют до объёма приблизительно  $10 \text{ см}^3$ . В ротационном испарителе должна быть установлена температура  $40 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  и вакуум  $5 \text{ кПа} \pm 0,3 \text{ кПа}$ . Эти параметры должны тщательно контролироваться на всех этапах испарения, т.к. могут произойти потери ВаР. Альтернативные испарители или другие настройки температуры/вакуума либо того и другого могут быть использованы при условии, что их применимость была подтверждена приемлемыми результатами исследований.

11.4 Переносят экстракт в мерную колбу из жёлтого стекла, вместимостью  $20 \text{ см}^3$ . Ополаскивают колбу для кипячения не менее трёх раз, используя приблизительно  $2 \text{ см}^3$  свежего толуола, сливая толуол в мерную колбу. Доводят объём экстракт толуола точно до  $20 \text{ см}^3$ , надёжно закрывают колбу, тщательно перемешивают содержимое и маркируют колбу. Если берут аликвотную часть концентрированного экстракта, тогда исходный объём экстракта ( $V_i$ ) составляет  $20 \text{ см}^3$ .

ПРИМЕЧАНИЕ 2 – Испытания с определением концентраций при использовании  $200 \text{ см}^3$  растворов толуола, содержащих  $50 \text{ нг ВаР}$ , показали, что никаких измеримых потерь не происходило даже при уменьшении объёма раствора до  $5 \text{ см}^3$  (температура водяной бани  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  и давление  $5 \text{ кПа}$ ).

11.5 В зависимости от предполагаемого содержания ВаР в техническом углероде анализируют весь экстракт или его аликвотную часть. При низких уровнях ВаР может быть использовано 100 % или 50 % экстракта. Если предполагают высокий уровень ВаР, аликвотные части, составляющие 10 % или 1 % экстракта, допустимы для определения ВаР. Использование аликвотных частей меньшего объёма при анализе технического углерода с более высоким содержанием ВаР несомненно позволяет регулировать концентрацию ВаР в конечном растворе для проведения измерений до диапазона калибровки GC/МС без дополнительных этапов разбавления.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 – Хотя трудно проводить оценку, опираясь, главным образом, на приобретённый опыт, считают, что при испытании высокочистого технического углерода получают бесцветные экстракты, которые могут иметь слабый оттенок жёлтого цвета. Экстракты, получаемые при испытании технического углерода с более высоким содержанием ВаР имеют от жёлтого до оранжевого цвета. Как правило, в случае бесцветных экстрактов анализируют 100 % или 50 % экстракта. Если экстракт имеет жёлтый или оранжевый цвет, для анализа берут только 10 % или 1 % экстракта.

11.6 Требуемые порции экстракта обычно отбирают с помощью мерных пипеток или регулируемых микропипеток. Чтобы удалить из образца частицы твёрдой фазы, в аликвотный объём ( $V_A$ ), взятый для анализа, добавляют разбавленный внутренний стандартный раствор по 9.3 и доводят объём до  $1 \text{ см}^3$ . Нужная концентрация может быть достигнута при использовании роторного испарителя или аппарата с продувкой азотом.

11.6.1 Если объём экстракта, отобранного для анализа, превышает  $1 \text{ см}^3$ , аликвотную часть уменьшают приблизительно до  $1 \text{ см}^3$  перед стадией очистки от частиц твёрдой фазы. В этом случае добавляют  $10 \text{ мкл}$  разбавленного внутреннего стандартного раствора по 9.3 в грушевидную колбу роторного испарителя, добавляют аликвотную часть экстракта, отобранного для анализа, осторожно встряхивают раствор и концентрируют приблизительно до  $1 \text{ см}^3$ , соблюдая требования к температуре и вакууму в испарителе, о которых говорилось выше. Если на стадии концентрирования используют аппарат с продувкой азотом,  $10 \text{ мкл}$  разбавленного внутреннего стандартного раствора и аликвотную часть экстракта, выбранного для анализа, переносят в центрифужную стеклянную ёмкость с коническим дном. Раствор тщательно перемешивают и доводят до  $1 \text{ см}^3$ , соблюдая требуемые условия продувки (например, давление  $28 \text{ кПа} \pm 2 \text{ кПа}$  и температура  $40 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Регистрируют конечный объём ( $V_i$ ).



11.6.2 Если исследуют технический углерод с высоким содержанием ВаР, могут быть использованы порции экстракта объёмом менее 1 см<sup>3</sup>. Такие небольшие порции экстракта (регистрируемые как аликвотный объём  $V_A$ ) тоже переносят в центрифужную стеклянную ёмкость с коническим дном после добавления 10 мкл разбавленного внутреннего стандартного раствора в центрифужную пробирку. Объём раствора доводят 1 см<sup>3</sup>, добавляя свежий толуол, и тщательно перемешивают.

11.6.3 Регистрируют объём порции экстракта, отобранной для анализа ( $V_A$ ) и объём внутреннего стандартного раствора, добавленного в эту аликвотную часть экстракта.

11.7 Очистка порции экстракта может быть осуществлена при использовании имеющихся в продаже картриджей для твёрдофазной экстракции на основе силикагеля (картриджи SPE по 7.7.1). Соблюдают инструкцию производителя для удаления полярных соединений из толуольного экстракта. По альтернативному методу могут быть использованы самостоятельно подготовленные силикагелевые колонки, как описано в 7.7.2. В обоих случаях элюирующая способность колонки в отношении ВаР должна быть подтверждена результатами исследований эффективности каждого из методов. В 7.7.2 приведён пример очистки экстракта при использовании гравитационной колонки, заполненной адсорбентом силикагель/13 % H<sub>2</sub>O. Приготовление твёрдой фазы силикагель/13 % H<sub>2</sub>O описано в 7.7.2.1. Подготовка колонки, используемой в примере по 11.7.1, описана в 7.7.2.2.

11.7.1 Для выполнения очистки экстракта при использовании гравитационной колонки, заполненной адсорбентом силикагель/13 % H<sub>2</sub>O, описанной в 7.7.2.2, переносят концентрированный экстракт или экстракт скорректированного объёма (приблизительно 1 см<sup>3</sup>) в верхнюю часть колонки, заполненной адсорбентом силикагель/13 % H<sub>2</sub>O, которая предварительно элюирована и остаётся смоченной циклогексаном. Промывают грушевидную колбу ротационного испарителя или центрифужную стеклянную ёмкость с коническим дном 3 раза циклогексаном в количестве 0,5 см<sup>3</sup> и добавляют промывочные растворы в верхнюю часть колонки твердофазного экстрагирования. Затем элюируют фракцию РАН из колонки твердофазного экстрагирования, используя 9 см<sup>3</sup> циклогексана. Собирают весь элюат в новую центрифужную стеклянную ёмкость с коническим дном и доводят объём до 0,25 см<sup>3</sup>, применяя аппарат с продувкой азотом при надлежащих условиях (например, давление 28 кПа ± 2 кПа и температура 40 °C ± 2 °C).

11.8 Переносят полный объём концентрированного элюата во флакон из жёлтого стекла для GC/MS, ополаскивая центрифужную стеклянную ёмкость с коническим дном 3 раза толуолом в количестве приблизительно 0,25 см<sup>3</sup>. Конечный объём раствора, предназначенного для проведения измерений ( $V_i$ ), доводят до 1 см<sup>3</sup>, надёжно закрывают и маркируют. Проба готова для введения в аппарат.

11.9 После анализа пробы и выполнения вычислений, изложенном в Разделе 14, площадь хроматографического пика ( $A_{BaP}$ ) и коэффициент откликов ( $R_R = A_{BaP}/A_{IS}$ ) должны быть в пределах калибровочного диапазона из Раздела 9. В некоторых случаях допустимо небольшое отклонение от этого требования. На ниспадающей части кривой может быть допустимо значение, составляющее половину самого низкого калибровочного значения. На восходящей части кривой может быть допустимо значение, в два раза превышающее самое высокое калибровочное значение.

11.10 Если эти условия не выполнены, повторяют проведение анализа, начиная с 11.5, корректируя соответствующее разбавление или коэффициент концентрации.

## Часть В

11.11 По истечении установленного времени экстрагирования аппарат Сокслета охлаждают и извлекают экстракционную гильзу.

11.12 Определяют объём экстракта с точностью до ± 0,5 см<sup>3</sup>. Регистрируют объём как  $V_i$  (исходный объём экстракта) и переходят к процедуре, описанной в 11.15. По альтернативной методике экстракт может быть концентрирован с последующим доведением его объёма до 100 см<sup>3</sup>, используя колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, как описано в 11.13.

11.13 Концентрируют толуольный экстракт в ротационном испарителе до объёма приблизительно 50 см<sup>3</sup> в колбе для кипячения. Ротационный испаритель должен быть настроен так, чтобы максимальная температура водяной бани составляла 40 °C ± 2 °C, а вакуум достигал 5 кПа ± 3 кПа. Эти параметры должны тщательно контролироваться во избежание потерь ВаР. Альтернативные испарители или другие настройки температуры/вакуума либо того и другого могут быть использованы при условии, что их применимость подтверждена приемлемыми результатами исследований.



11.14 Переносят экстракт в мерную колбу из стекла жёлтого цвета, вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Ополаскивают колбу для кипячения не менее трёх раз, используя приблизительно 10 см<sup>3</sup> свежего толуола, сливая толуол в мерную колбу. Доводят объём экстракта толуола точно до 100 см<sup>3</sup>, надёжно закрывают колбу, тщательно перемешивают содержимое и маркируют колбу. Регистрируют исходный объём экстракта ( $V_i$ ) как 100 см<sup>3</sup>.

11.15 На данном этапе может потребоваться концентрировать или разбавить экстракт в зависимости от содержания ВаР в экстракте. Уровень ВаР, введённого в газовый хромато-масс-спектрометр, должен быть в пределах, указанных в 11.9.

11.15.1 Решение относительно необходимости концентрирования или разбавления экстракта можно принимать, например, на основе предыдущего опыта работы с анализируемой маркой технического углерода. Цвет экстракта тоже может служить в качестве ориентира (ПРИМЕЧАНИЕ 4).

ПРИМЕЧАНИЕ 4 – Цвет полученного экстракта может быть показателем предполагаемого уровня ВаР. Хотя трудно проводить оценку, опираясь, главным образом, на приобретённый опыт, считают, что при испытании высокочистого технического углерода получают бесцветные экстракты, которые могут иметь слабый оттенок жёлтого цвета. Экстракты, получаемые при испытании технического углерода с более высоким содержанием ВаР имеют от жёлтого до оранжевого цвета. Как правило, бесцветные экстракты необходимо концентрировать. Для экстрактов насыщенного жёлтого или оранжевого цвета, для которых, обычно, не требуется концентрирование, может возникнуть необходимость разбавления.

11.15.1.1 Если уровень ВаР составляет ниже половины значения в низшей точке калибровочной кривой, экстракт необходимо концентрировать, чтобы довести содержание ВаР до приемлемого диапазона. В этом случае переходят к процедуре, описанной в 11.16.

11.15.1.2 Если уровень ВаР в два раза превышает значение в высшей точке калибровочной кривой, экстракт необходимо разбавить. В этом случае переходят к процедуре, описанной в 11.18.

11.16 Выполняют процедуру, описанную в данном подпункте, если полученный экстракт по 11.15 требуется концентрировать.

11.16.1 Полностью переносят аликвотную часть экстракта из мерной колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> в стеклянную банку с крышкой из тефлоновой резины. Регистрируют аликвотный объём,  $V_A$ . Например, если аликвотную часть, составляющую 50 см<sup>3</sup>, переносят в мерную колбу, то  $V_A = 50$  см<sup>3</sup>. Добавляют точно 50 мкл разбавленного раствора внутреннего стандарта, приготовленного как, описано в 9.3. Банку закрывают и встряхивают для тщательного смешения раствора внутреннего стандарта и экстракта.

11.16.2 Ополаскивают картридж SPE толуолом в количестве 10 см<sup>3</sup>, который затем удаляют как ненужный. Пропускают содержимое стеклянной банки через картридж SPE в колбу ротационного испарителя. Промывают стеклянную банку трёхкратно, используя каждый раз по 10 см<sup>3</sup> толуола. Каждый смыв пропускают через картридж SPE и сливают в колбу ротационного испарителя.

11.16.3 Концентрируют аликвотную часть экстракта до приблизительно 2 см<sup>3</sup>, поддерживая температуру и вакуум в ротационном испарителе, как указано в 11.13. После выполнения каждого этапа в колбе должен оставаться экстракт в количестве не менее 1,0 см<sup>3</sup>. Если во время концентрирования наблюдается образование осадка на стенках колбы ротационного испарителя, процесс концентрирования следует остановить и довести экстракт до наиболее подходящего объёма. На этом этапе вместо ротационного испарителя может быть использован аппарат с продувкой азотом с осуществлением концентрирования с применением водяной бани при температуре 40 °C и приемлемого расхода азота.

11.16.4 Полностью переносят концентрированный экстракт в мерную колбу из жёлтого стекла вместимостью 5 см<sup>3</sup>, ополаскивая колбу ротационного испарителя не менее трёх раз свежим толуолом. Доводят толуольный экстракт до точного установленного объёма, надёжно закрывают, тщательно встряхивают для перемешивания материала и маркируют. Регистрируют конечный объём экстракта ( $V_f = 5$  см<sup>3</sup>). Как и в примерах, касающихся стандартных растворов ВаР для калибровки по 9.2, мерная колба из жёлтого стекла вместимостью 5 см<sup>3</sup> должна содержать 0,500 мкг/см<sup>3</sup> внутреннего стандарта ( $CIS = 0,500$  мкг/см<sup>3</sup>).

11.16.5 Переходят к процедуре, описанной в 11.18.

11.17 Выполняют процедуру, описанную в данном разделе, если экстракт, по 11.15 требуется разбавить или если его не нужно ни концентрировать, ни разбавлять. В данном разделе рассмотрена процедура смешения аликвотной части экстракта с внутренним стандартом путём пропуска экстракта через картридж SPE, с последующим его концентрированием и переносом полного объёма в мерную колбу вместимостью 5,0 см<sup>3</sup>.



11.17.1 Переносят пипеткой ровно 50 мкл разбавленного внутреннего стандартного раствора, приготовленного как описано в 9.3, в стеклянную пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup> (с пробкой из резины, покрытой тефлоном).

11.17.2 Аликвотную часть экстракта необходимо добавить в стеклянный флакон вместимостью 20 см<sup>3</sup>, в которой содержится 50 мкл разбавленного внутреннего стандартного раствора. Объем аликвотной части экстракта должен быть выбран так, чтобы при разбавлении до требуемого объема, составляющего 5,0 см<sup>3</sup>, конечная концентрация ВаР была в диапазоне значений калибровочной кривой. Если разбавление не требуется, 5,0 см<sup>3</sup> экстракта добавляют во флакон вместимостью 20 см<sup>3</sup>. Если экстракт, приготовленный, как описано в 11.15, необходимо разбавить в значительной степени, рекомендуют выполнить двухэтапное разбавление. Например, в случае необходимости 100-кратного разбавления экстракта сначала разбавляют 1 см<sup>3</sup> в 10 см<sup>3</sup>, а затем 0,5 см<sup>3</sup> разбавляют в 5 см<sup>3</sup>. Регистрируют аликвотный объем,  $V_A$ , как эффективный объем экстракта, добавленного в стеклянный флакон вместимостью 20 см<sup>3</sup>. Добавив аликвотную часть экстракта, закрывают флакон, встряхнув его для смешения аликвотной части экстракта с внутренним стандартным раствором. Ниже приведены три примера определения  $V_A$ :

(1) Если 5,0 см<sup>3</sup> экстракта добавлено во флакон вместимостью 20 см<sup>3</sup>,  $V_A = 5,0$  см<sup>3</sup>.

(2) Если 1,0 см<sup>3</sup> экстракта добавлен во флакон вместимостью 20 см<sup>3</sup>,  $V_A = 1,0$  см<sup>3</sup>.

(3) Если 1,0 см<sup>3</sup> экстракта сначала разбавлен до 10,0 см<sup>3</sup>, а затем 0,5 см<sup>3</sup> добавлено во флакон вместимостью 20 см<sup>3</sup>,  $V_A = 0,05$  см<sup>3</sup>.

11.17.3 Ополаскивают картридж SPE толуолом в количестве 10 см<sup>3</sup>, который затем удаляют как ненужный. Пропускают содержимое флакона вместимостью 20 см<sup>3</sup> через картридж SPE в колбу ротационного испарителя. Промывают флакон вместимостью 20 см<sup>3</sup> трёхкратно, используя каждый раз по 5 см<sup>3</sup> толуола. Каждый смыв пропускают через картридж SPE и сливают в колбу ротационного испарителя.

11.17.4 Концентрируют аликвотную часть экстракта до приблизительно 2 см<sup>3</sup> поддерживая температуру и вакуум в ротационном испарителе, как указано в 11.13. После выполнения данного этапа в колбе должен оставаться экстракт в количестве не менее 1,0 см<sup>3</sup>.

11.17.5 Полностью переносят концентрированный экстракт в мерную колбу из жёлтого стекла вместимостью 5 см<sup>3</sup>, ополаскивая колбу ротационного испарителя не менее трёх раз свежим толуолом. Доводят толуольный экстракт до точного установленного объема, надёжно закрывают, тщательно встряхивают для перемешивания и маркируют. Регистрируют конечный объем экстракта ( $V_f = 5$  см<sup>3</sup>). Как и в примерах, касающихся стандартных растворов ВаР для калибровки по 9.2, мерная колба из жёлтого стекла вместимостью 5 см<sup>3</sup> должна содержать 0,500 мкг/см<sup>3</sup> внутреннего стандарта (CIS = 0,500 мкг/см<sup>3</sup>).

11.17.6 Переходят к процедуре, описанной в 11.18.

11.18 Переносят не менее 1 см<sup>3</sup> экстракта, полученного на этапах, описанных в 11.16 и 11.17, во флакон из жёлтого стекла газового хромато-масс-спектрометрического прибора. Надёжно закрывают и маркируют. Проба готова для введения в аппарат.

11.19 После анализа пробы и выполнения вычислений, изложенном в Разделе 14, площадь хроматографического пика ( $A_{BaP}$ ) и коэффициент откликов ( $R_R = A_{BaP}/A_{IS}$ ) должны быть в пределах калибровочного диапазона из Раздела 9. В некоторых случаях допустимо небольшое отклонение от этого требования. На ниспадающей части кривой может быть допустимо значение, составляющее половину самого низкого калибровочного значения. На восходящей части кривой может быть допустимо значение, в два раза превышающее самое высокое калибровочное значение.

11.20 Если эти условия не выполнены, повторяют проведение анализа, начиная с 11.15, корректируя коэффициент надлежащего разбавления или концентрирования.

## 12 Проведение испытания

### 12.1 Рабочие условия газового хромато-масс-спектрометра (GC/MS)

12.1.1 Поскольку существуют разные хромато-масс-спектрометрические системы, нет возможности подробного описания рабочего режима GC/MS при проведении данного анализа. Нижеуказанные условия выполнения хромато-масс-спектрометрии представлены в качестве примеров, но каждый пользователь должен отрегулировать и настроить свой собственный аппарат для достижения требуемого разрешения хроматографических пиков и количественного определения ВаР.





### 12.1.2 Пример рабочих условий газового хроматографа

12.1.2.1 Газ-носитель: гелий

12.1.2.2 Постоянное давление: 70 кПа (соответствующее линейной скорости, составляющей приблизительно 40 см/с)

12.1.2.3 Температура инжектора: 300 °C

12.1.2.4 Инжектор: без разделения, с позолоченным уплотнением, 1,5 мкл

12.1.2.5 Исходная температура в термостате: 75 °C

12.1.2.6 Исходное время удерживания: 0,1 мин

12.1.2.7 Скорость изменения температуры: 120 °C/мин до температуры 180 °C; затем 8 °C/мин до температуры 240 °C; затем 50 °C/мин до температуры 300 °C

12.1.2.8 Конечная температура: 300 °C

12.1.2.9 Конечное время удерживания: 5 мин или до тех пор, пока не будут элюированы все органические соединения

12.1.2.10 Время анализа: приблизительно 30 мин.

### 12.1.3 Идентификация PAH и определение времени удерживания

12.1.3.1 Обеспечивают настройку спектрометра на режим SCAN в соответствии с инструкцией производителя

12.1.3.2 При запуске программы испытания и в случае замены газохроматографической колонки выполняют анализ калибровочного стандартного раствора, приготовленного, как описано в 9.2, и экстракта технического углерода, приготовленного как описано в Разделе 10, в режиме SCAN. Протокол, составленный в режиме SCAN, используется не для количественного определения веществ, а для качественного анализа и оптимизации разрешения хроматографических пиков. PAHs разного типа должны быть подвергнуты хроматографическому разделению и идентификации на основе их полных масс-спектров, соответствующих определённым значениям времени удерживания.

(1) Температура в передающей линии: 280 °C.

(2) Температура источника: 230 °C.

(3) Температура квадруполя: 150 °C (если имеется).

(4) Энергия электронов: 70 В (номинальная).

(5) Режим ионизации: EI.

(6) Диапазон молекулярной массы: от 50 а. е. м. до 350 а. е. м., данные полученные в режиме SCAN.

(7) Время сканирования: не менее пяти сканов/пик во избежание превышения 0,5 с/скан.

(8) Задержка растворителя: 8 мин (для защиты масс-детектора).

12.1.3.3 Газохроматографические параметры по 12.1.2 должны быть оптимизированы для обеспечения надлежащего разрешения газохроматографического пика BaP (для стандартного раствора BaP природного происхождения и в случае раствора внутреннего стандарта).

12.1.3.4 Если разрешение пика удовлетворительное, регистрируют значения времени удерживания, представляющие интерес, и определяют окно времени, представляющее интерес.

### 12.1.4 Калибровка массы в динамическом режиме (DMC):

12.1.4.1 В качества инструмента для дополнительной оптимизации масс-спектрометрического сигнала рекомендуют использовать протокол DMC для масс-спектрометров с разрешающей способностью не менее 0,1 а. е. м.

12.1.4.2 Настраивают масс-детектор на режим селективного мониторинга ионов (SIM) согласно инструкции производителя.

12.1.4.3 Выполняют метод DMC, используя стандартный калибровочный раствор, приготовленный по 9.2, соблюдая нижеуказанные условия:

(1) Газохроматографические параметры: параметры, оптимизированные в режиме SCAN по 12.1.3.4

(2) Масс-спектрометрические параметры: параметры, указанные в 12.1.3.2, исключая получение данных, касающихся SIM.

(3) Массы ионов: 263,8; 263,9; 264,0; 264,1; 264,2 для дейтерированного BaP; 251,8; 251,9; 252,0; 252,1; 252,2 для BaP природного происхождения.

12.1.4.4 Ведут наблюдение за масс-спектром каждого детектированного газохроматографического пика и регистрируют три самых высоких массы ионов (с максимальным сигналом) с точностью до 0,1 а. е. м. Переходят к выполнению процедуры, описанной в 12.1.5.



### 12.1.5 Режим селективного мониторинга ионов (SIM) для количественного определения ВаР:

12.1.5.1 Протокол SIM основан на газохроматографических и масс-спектрометрических параметрах, применяемых для DMC по 12.1.4, исключая масс-спектрометрическую конфигурацию SIM, в которой используются только три самые высокие массы ионов (с максимальным сигналом). Отличие конфигурации SIM от DMC проявляется, например, в том, что, если DMC не используется, то только номинальные целевые ионы должны применяться для ВаР природного происхождения и выбранного внутреннего стандарта.

(1) Массы ионов: 263,8; 263,9; 264,0; 251,8; 251,9; 252,0.

ПРИМЕЧАНИЕ 5 – Ионы 57, 92 и 182 были обнаружены в толуольных экстрактах технического углерода (изомеры битолила и углеводороды). Мониторинг этих ионов может служить в качестве диагностического средства в случае возникновения проблем. Предпочтительно, чтобы лаборанты-химики выполняли контроль характерных фрагментарных ионов для каждого PAH природного происхождения. Присутствие таких ионов и приемлемый коэффициент фрагментации может помочь идентифицировать PAHs в случае возникновения интерференций.

12.1.5.2 Если метод DMC был выполнен, не следует настраивать масс-детектор, т.к. это приведёт к повторному запуску калибровки массы.

### 12.1.6 Интегрирование газохроматографического пика

12.1.6.1 Как только завершается элюирование ВаР из колонки, происходит интегрирование площади хроматографического пика молекулярного иона.

12.1.6.2 Некоторые газовые хромато-масс-спектрометрические аппараты оборудованы встроенным автоматическим интегратором. Ниже для примера представлены параметры для интегратора Agilent RTE. Эти данные указаны только для информирования пользователей настоящего стандарта и не должны рассматриваться в качестве рекомендации. Могут быть использованы эквивалентные устройства, если они позволяют получить аналогичные результаты.

(1) Детекторная точечная выборка: 2

(2) Детектирующий фильтр: 7

(3) Пороговое значение при запуске: 0,060

(4) Пороговое значение при останове: 0,03

(5) Восстановление базисной линии: 0

(6) Минимальная площадь: 250 отсчётов

(7) Размещение пика: вверху.

## 13 Подготовка калибровочных кривых

13.1 Выполняют протокол SIM по 12.1.5, используя пять калибровочных растворов, приготовленных, как описано в 9.4.

13.2 Калибровочная кривая – Наносят на график вычисленный коэффициент отклика ( $R_R$ ) в зависимости от коэффициента концентрации ( $R_C$ ), используя пять калибровочных растворов.

$$R_R = A_{BaP}/A_{IS} \quad (1)$$

$$R_C = C_{BaP}/C_{IS} \quad (2)$$

где:

$A_{BaP}$  = интегрированная площадь пика ВаР (единицы площади пика);

$A_{IS}$  = интегрированная площадь пика внутреннего стандарта (единицы площади пика);

$C_{BaP}$  = концентрация ВаР в газохроматографическом флаконе ( $\text{мкг}/\text{см}^3$ );

$C_{IS}$  = концентрация внутреннего стандарта в газохроматографическом флаконе ( $\text{мкг}/\text{см}^3$ ).

### 13.3 Критерии приемлемости калибровочной кривой

13.3.1 Линейная регрессия, проходящая через начало координат, используется для подбора кривой.

13.3.2 Коэффициент корреляции ( $R^2$ ) должен быть не менее 0,95.

13.3.3 Отношение сигнал/шум (отношение S/N, определение которому дано ниже) в случае наименьшей площади пика, полученного для наименее концентрированного стандартного раствора ВаР (вычисленная концентрация ВаР 1, 0,010  $\text{мкг}/\text{см}^3$ ) должно быть больше 15:1. Это отношение служит для контроля функционирования прибора.





13.3.4 Отношение S/N вычисляют, как описано ниже (см. Рисунок 1 и Рисунок 2):

$$\text{Средний шум } (N_a) = \text{сумма шума/число результатов обработки данных} \quad (3)$$

$$\text{Корректированный сигнал } (S_c) = \text{Высота } (H_p) - N_a \quad (4)$$

$$\text{Шум } (H_n) = N_{\max} - N_{\min} \quad (5)$$

$$S/N = S_c/H_n \quad (6)$$

13.3.5 Если условия, указанные в 13.3.2 и 13.3.3, выполнены, регистрируют угол наклона прямой линии.

13.4 *Пример калибровочной кривой*

13.4.1 Параметры, использованные для построения калибровочной кривой на основе гипотетических площадей пиков для ВаР и d<sub>12</sub>-ВаР, представлены в Таблице 2. Калибровочная кривая должна иметь вид прямой линии, проходящей через начало координат.

13.4.2 Калибровочная кривая в виде прямой линии, построенная для ВаР, показана на Рисунке 3.

$$R_R = 1,348 R_C (r^2 = 0,9999) \quad (7)$$

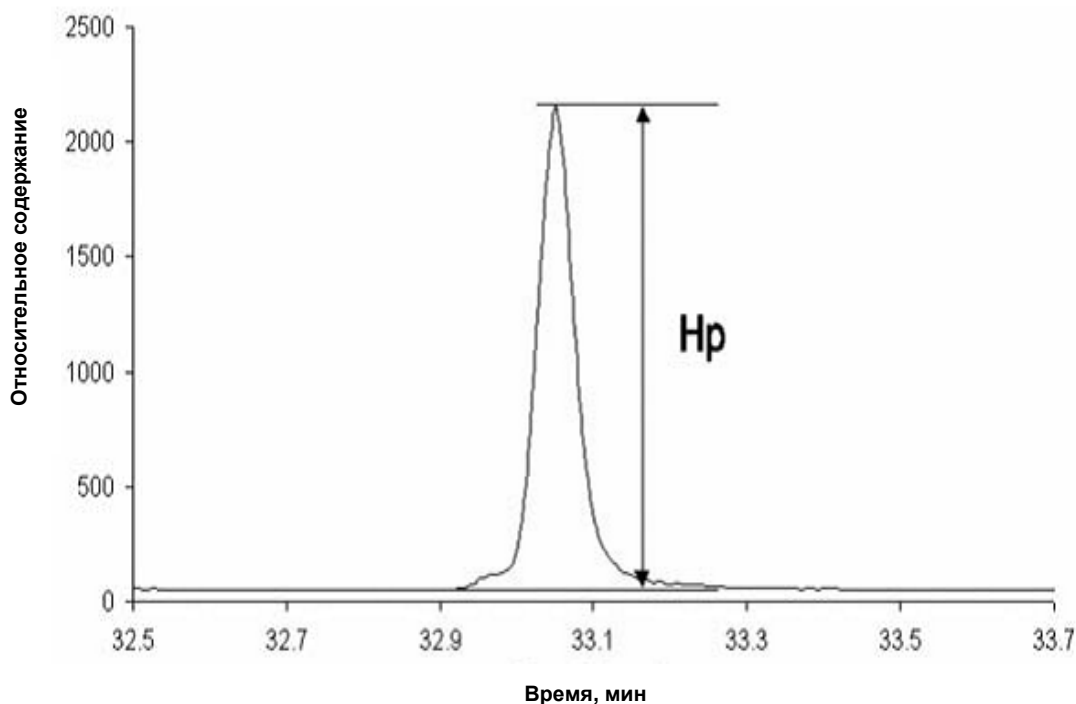


Рисунок 1 – Определение сигнала хроматографического пика



Зона шума

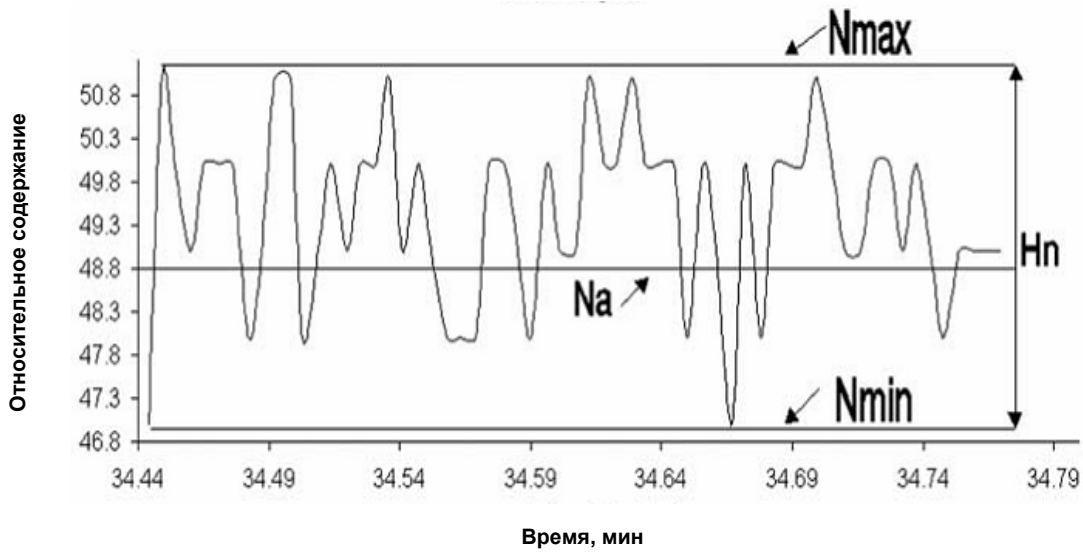


Рисунок 2 – Определение параметров шума

Таблица 2 – Величины, использованные в иллюстративных вычислениях

	Бенз-а-пирен		d <sub>12</sub> -Бенз-а-пирен		Коэффициенты <sup>A</sup>	
	C <sub>BaP</sub> (мкг/см <sup>3</sup> )	A <sub>BaP</sub>	C <sub>IS</sub> (мкг/см <sup>3</sup> )	A <sub>IS</sub>	R <sub>C</sub>	R <sub>R</sub>
Вычисление для BaP 1	0,773	654 056	0,300	182 404	2,58	3,586
Вычисление для BaP 2	0,255	170 169	0,300	144 156	0,85	1,180
Вычисление для BaP 3	0,082	62 868	0,300	167 139	0,27	0,376
Вычисление для BaP 4	0,027	20 264	0,300	157 126	0,09	0,129
Вычисление для BaP 5	0,009	7 252	0,300	163 637	0,03	0,044

<sup>A</sup> R<sub>R</sub> = A<sub>BaP</sub>/A<sub>IS</sub>; R<sub>C</sub> = C<sub>BaP</sub>/C<sub>IS</sub>

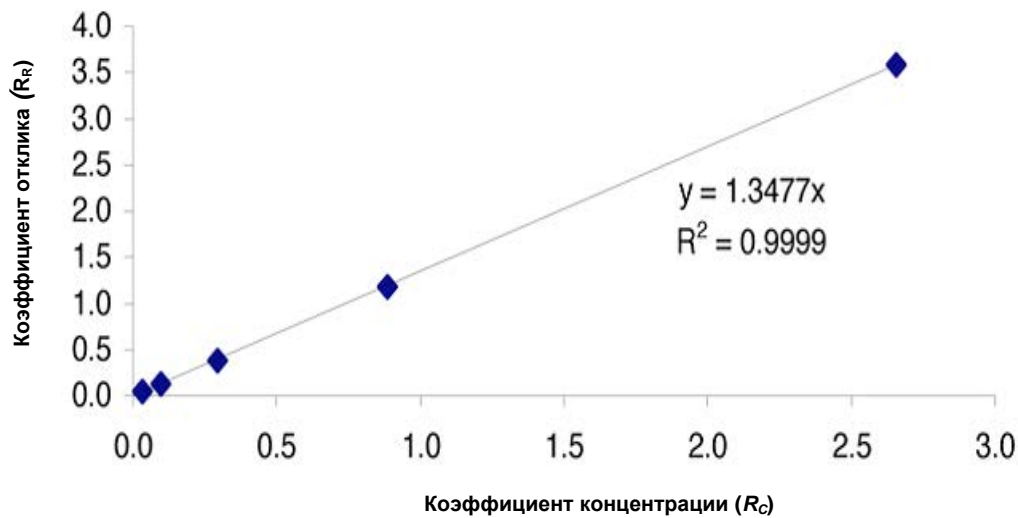


Рисунок 3 – Пример калибровочной кривой



## 14 Анализ пробы и вычисление

14.1 Установив калибровочную систему, проводят испытание экстракта пробы, приготовленного в соответствии с Разделом 11, используя протокол SIM, описанный в 12.1.5.

14.2 Определяют площади пика для ВаР ( $A_{BaP}$ ) и дейтерированного внутреннего стандарта ( $A_{IS}$ ).

14.3 Вычисляют  $R_R$ :

$$R_R = A_{BaP}/A_{IS} \quad (8)$$

14.4 Вычисляют  $R_C$ :

$$R_C = R_R/\text{угол наклона} \quad (9)$$

14.5 Вычисляют концентрацию ВаР в газохроматографической пробирке ( $\text{мкг}/\text{см}^3$ ):

$$C_{BaP} = R_C \times C_{IS} \quad (10)$$

14.6 Вычисляют концентрацию ВаР в пробе технического углерода ( $C_{BaP,CB}$ ) по нижепредставленному уравнению.

14.6.1 Если экстракт готовили для анализа согласно Разделу 11:

$$C_{BaP,CB} = (1000 \times V_f \times V_i \times C_{BaP}) / (V_A \times W_{CB}) \text{ (мкг/кг или ч/миллион)} \quad (11)$$

где:

$V_f$  = конечный объем экстракта;

$V_i$  = исходный объем экстракта;

$V_A$  = аликвотная часть объема экстракта;

$W_{CB}$  = масса технического углерода (в граммах), экстрагированного в аппарате Сокслета по 10.8;

14.6.2 Если аликвотная часть была взята из исходного объема экстракта, то значения  $V_i$  и  $V_A$  равны 1.

14.7 *Пример вычисления:*

14.7.1 Используя калибровочную кривую, показанную на Рисунке 1 (Таблица 3), выполняют нижеуказанные вычисления:

$R_R = A_{BaP}/A_{IS}$ :  $A_{BaP} = 362524$ ;  $A_{IS} = 182506$ ; следовательно  $R_R = 1,986$

$R_C = R_R/\text{угол наклона}$ :  $R_R = 1,986$ ;  $\text{угол наклона} = 1,348$ ; следовательно  $R_C = 1,473$

$C_{BaP} = R_C \times C_{IS}$ :  $R_C = 1,473$ ;  $C_{IS} = 0,33 \text{ мкг}/\text{см}^3$ ; следовательно  $C_{BaP} = 0,486 \text{ мкг}/\text{см}^3$

$W_{CB} = 10,024 \text{ г}$ ;  $P_A = 50 \%$ ;  $V_f = 5 \text{ см}^3$ ; следовательно  $C_{BaP,CB} = 485 \text{ частей}/\text{миллион}$

**Таблица 3 – Величины, использованные в иллюстративных вычислениях**

	Бенз-а-пирен		d <sub>12</sub> -Бенз-а-пирен		Коэффициенты	
	C <sub>BaP</sub> (мкг/см <sup>3</sup> )	A <sub>BaP</sub>	C <sub>IS</sub> (мкг/см <sup>3</sup> )	A <sub>IS</sub>	R <sub>C</sub>	R <sub>R</sub>
Проба 1	неизвестное значение	362524	0,330	182 506	неизвестное значение	1,986

14.8 Периодически можно проводить холостые испытания в целях контроля качества результатов испытаний. Контрольные экстракты готовят, как описано в Разделе 10, но без технического углерода. Следовые количества некоторых ПАХ могут быть обнаружены в контрольных экстрактах по причине многих факторов типа следового загрязнения лабораторной стеклянной посуды и недостаточной чистоты дейтерированных внутренних стандартов. Уровень ВаР в контрольных экстрактах не должен превышать  $5 \text{ нг}/\text{см}^3$  во флаконе, используемой в газовой хромато-масс-спектрометрии.



## 15 Протокол

15.1 Протокол должен включать нижеуказанную информацию:

15.1.1 Надлежащую идентификацию пробы технического углерода.

15.1.2 Продолжительность экстрагирования в аппарате Сокслета (16 ч).

15.1.3 Содержание ВаР в техническом углероде в числовых значениях, округленных до трёх значащих цифр, в частях/миллион (мкг/кг).

## 16 Прецизионность и отклонение<sup>8</sup>

16.1 Настоящий раздел по прецизионности и отклонению подготовлен в соответствии с методикой стандарта D4483, в которой приведена терминология и другие статистические данные.

16.2 Результаты по прецизионности в настоящем разделе дают оценку прецизионности данного метода испытания при использовании материалов, применявшихся в межлабораторной программе, описанной ниже. Параметры прецизионности не должны применяться для испытания с целью приемки или отказа в приемке любой группы материалов без документального подтверждения их применимости к этим конкретным материалам и специальных протоколов испытаний по данному методу. Любое подходящее значение из Таблицы 4 может быть использовано.

16.3 Выполнена межлабораторная программа испытаний по прецизионности Типа 1. Сходимость и воспроизводимость представлены для краткосрочных испытаний (дни). В каждой лаборатории, принимавшей участие в программе, два оператора выполняли по одному испытанию в каждый из двух дней (всего 4 испытания). Результат испытания представляет собой значение, полученное при однократном определении. Приемлемые значения расхождения не оценивали. Компонента изменчивости при проведении испытания разными операторами включена в вычисленные значения  $r$  и  $R$ .

16.4 Результаты вычисления прецизионности данного метода испытания представлены в Таблице 4 с указанием материалов в порядке возрастания среднего уровня.

**Таблица 4 – Параметры прецизионности метода испытания D7771 – Определение содержания ВаР в техническом углероде (Прецизионность Типа 1)**

Материал	Число лабораторий	Средний уровень, частей/миллион	Sr	r	(r)	SR	R	(R)
СВ 1	5	6,9	2,2	6,3	91,9	2,4	6,8	100,0
СВ 2	5	8220,8	374,2	1058,9	12,9	1904,3	5389,0	65,6
СВ 3	5	18080,8	929,8	2631,2	14,6	3257,7	9219,2	51,0
Среднее по средним уровням		8769,5						
Усредненные значения			578,6	1637,6	<b>18,7</b>	2178,6	6165,4	<b>70,3</b>

16.5 *Сходимость* – Усредненная относительная сходимость, ( $r$ ), данного метода испытания установлена как 18,7 %. Любое другое подходящее значение из Таблицы 4 может быть использовано для оценки сходимости. Разность между двумя результатами однократных испытаний (или определений), выполненных при использовании идентичных испытываемых материалов в условиях сходимости, установленных для данного испытания, может превышать сходимость в среднем не более одного раза из 20 случаев при точном выполнении метода испытания в нормальных условиях. Если разность между двумя результатами однократных испытаний превышает соответствующее значение из Таблицы 4, то это может свидетельствовать о том, что они были получены при использовании разных совокупностей. В этом случае принимают надлежащие меры.

ПРИМЕЧАНИЕ 6 – Под надлежащими мерами имеется в виду проверка правильности выполнения процедуры испытания, правильности функционирования аппаратуры или степени идентичности двух материалов, образцов и т.п., использованных для получения двух результатов испытания.

<sup>7</sup> Исследовательский отчет ожидается.



16.6 *Воспроизводимость* – Усреднённая относительная воспроизводимость, ( $R$ ), данного метода испытания установлена как 70,3 %. Любое другое значение из Таблицы 4 может быть использовано для оценки воспроизводимости. Разность между двумя результатами однократных и независимых испытаний (или определений), полученными двумя операторами в разных лабораториях при использовании идентичных испытываемых материалов в условиях воспроизводимости, установленных для данного испытания, может превышать воспроизводимость в среднем не более одного раза из 20 случаев при точном выполнении метода испытания в нормальных условиях. Если разность между двумя результатами однократных испытаний, проведённых в разных лабораториях, превышает соответствующее значение из Таблицы 4, то это может свидетельствовать о том, что они были получены при использовании разных совокупностей. В этом случае проводят надлежащую проверку или принимают технические/коммерческие меры.

12.7 *Отклонение* – По терминологии методов испытаний отклонение есть разность между средним значением по результатам испытаний, и опорным (истинным) значением определяемого свойства. Для настоящего метода испытания нет опорных значений, так как значение или уровень определяемого свойства оценивают исключительно данным методом испытания. Поэтому отклонение не может быть определено.

## 17 Ключевые слова

17.1 ВаР; бенз-а-пирен; технический углерод; GC/MS; экстракция в аппарате Сокслета; толуольный экстракт.

*Международное Американское общество по испытаниям и материалам (ASTM International) не придерживается какой-либо конкретной позиции в отношении законности каких-либо патентных прав, отстаиваемых в связи с каким-либо положением, упомянутым в данном стандарте. Ответственность за определение законности любых таких патентных прав, а также риска их нарушения полностью лежит на тех, кто использует настоящий стандарт.*

*Настоящий стандарт подлежит пересмотру ответственным техническим комитетом в любое время и пересматривается каждые пять лет; в противном случае, он утверждается заново или аннулируется. Любые комментарии будут учтены как в процессе пересмотра данного стандарта, так и в процессе составления дополнительных стандартов. Направляйте Ваши комментарии в штаб-квартиру ASTM International. Все они будут тщательно рассмотрены собранием ответственного технического комитета, на котором Вы также можете присутствовать. Если Вы считаете, что Ваши комментарии не прошли объективного рассмотрения, Вы можете поставить об этом в известность Комитет по стандартам ASTM, обратившись по адресу, указанному ниже.*

*Настоящий стандарт охраняется авторским правом Международного Американского общества по испытаниям и материалам (адрес: 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States). Индивидуальную копию (в виде одной или нескольких копий) настоящего стандарта можно заказать, обратившись в ASTM по вышеуказанному адресу, а также по телефону 610-832-9585, факсу 610-832-9555, по e-mail ([service@astm.org](mailto:service@astm.org)) или на Web-сайт ASTM ([www.astm.org](http://www.astm.org)). Разрешение на фотокопирование стандарта может быть также предоставлено Центром по охране авторских прав (Copyright Clearance Center, 222, Rosewood Drive, Danvers, MA 01923; Tel: (978) 646-2600; <http://www.copyright.com/>).*