ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 16620-2— 2022

ПЛАСТМАССЫ. СОДЕРЖАНИЕ БИОКОМПОНЕНТОВ

Часть 2

Определение содержания углерода на биологической основе

(ISO 16620-2:2019, IDT)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «РСТ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 230 «Пластмассы, полимерные материалы, методы их испытаний»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 сентября 2022 г. № 972-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 16620-2:2019 «Пластмассы. Содержание биокомпонентов. Часть 2. Определение содержания углерода на биологической основе» (ISO 16620-2:2019 «Plastics — Biobased content — Part 2: Determination of biobased carbon content», IDT).

Международный стандарт разработан подкомитетом ПК 5 «Физико-химические свойства» Технического комитета ТК 61 «Пластмассы» Международной организации по стандартизации (ИСО).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 Некоторые элементы настоящего стандарта могут являться объектами патентных прав

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2019
© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2022

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 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения, обозначения и сокращения 1
4 Основные положения 3
5 Отбор проб 3
6 Определение содержания ^{14}C 4
7 Определение содержания общего углерода и общего органического углерода 4
8 Вычисление содержания углерода на биологической основе 5
9 Протокол испытаний 7
Приложение А (обязательное) Процедура преобразования углерода, присутствующего в образце, в образец, подходящий для определения ^{14}C 8
Приложение В (обязательное) Метод А. Определение методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (LSC) 12
Приложение С (справочное) Метод В. Определение ^{14}C методом бета-ионизации (BI) 14
Приложение D (обязательное) Метод С. Определение ^{14}C методом ускорительной масс-спектрометрии 16
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам 18
Библиография 19

Введение

Расширение использования ресурсов биомассы при производстве пластмассовых изделий эффективно снижает глобальное потепление и истощение ископаемых ресурсов.

В настоящее время актуальными являются изделия из пластмасс, состоящие из синтетических полимеров на биологической основе, синтетических полимеров на основе ископаемых, природных полимеров и добавок, которые могут включать в себя материалы на основе биокомпонентов.

Пластмассы на биологической основе относятся к пластмассам, содержащим материалы полностью или частично биогенного происхождения.

В серии международных стандартов ИСО 16620 содержание биокомпонентов в пластмассах на биологической основе понимают как количественное содержание углерода на биологической основе, количественное содержание синтетического полимера на биологической основе или количественное содержание только массовой доли биокомпонента.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЛАСТМАССЫ. СОДЕРЖАНИЕ БИОКОМПОНЕНТОВ

Часть 2

Определение содержания углерода на биологической основе

Plastics. Biobased content. Part 2. Determination of biobased carbon content

Дата введения — 2023—03—01

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Настоящий стандарт может включать применение опасных материалов, процедур и оборудования. Настоящий стандарт не претендует на полноту описания всех мер безопасности, при необходимости, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны здоровья и определение любых ограничений перед его применением.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы вычисления содержания углерода на биологической основе в мономерах, полимерах, пластмассах на основе измерения содержания ^{14}C.

Настоящий стандарт применим к изделиям из пластмасс, вспомогательным материалам (например, пластификаторам или модификаторам), синтетическим смолам, мономерам или добавкам, изготовленным с использованием компонентов биологического или ископаемого происхождения.

Знание содержания биокомпонентов в изделиях из пластмасс полезно при оценке их воздействия на окружающую среду.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий стандарт [для датированной ссылки применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированной — последнее издание (включая все изменения)]:

ISO 16620-1, Plastics — Biobased content — Part 1: General principles (Пластмассы. Содержание биокомпонентов. Часть 1. Общие принципы)

3 Термины, определения, обозначения и сокращения

3.1 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины и определения по ИСО 16620-1, а также следующие термины с соответствующими определениями.

ИСО и МЭК поддерживают терминологические базы данных для использования в стандартизации по следующим адресам:

- платформа онлайн-просмотра ИСО: доступна по адресу gost.e-ecolog.ru
- Электропедия МЭК: доступна по адресу gost.e-ecolog.ru

3.1.1 **процентное содержание «современного» углерода;** pMC (percent modern carbon, pMC) нормализованное и стандартизованное значение количества изотопа ^{14}C в образце, рассчитанное от-

Издание официальное

носительно стандартизованного и нормализованного количества изотопа ^{14}C стандартного эталонного материала щавелевой кислоты, NIST SRM 4990b или NIST SRM 4990c, или сахарозы (NIST SRM 8542)[1].

Примечание — Эталонное значение углерода на 100 %-ной биологической основе приведено в таблице 2.

3.1.2 **радиоактивный изотоп углерода** (radiocarbon): Радиоактивный изотоп элементного углерода ^{14}C, имеющий 8 нейтронов, 6 протонов и 6 электронов.

Примечание — Содержание ^{14}C составляет $1 \cdot 10^{-10}$ % от общего содержания количества углерода на Земле. Он распадается по экспоненциальному закону с периодом полураспада 5730 лет и поэтому не поддается измерению в ископаемых материалах, полученных из нефти, угля, природного газа или любого другого источника старше 50 000 лет.

[ИСО 13833:2013, статья 3.7][2]

3.2 Обозначения

^{14}C — изотоп углерода с атомной массой 14;

m — масса образца, г;

$pMC(s)$ — измеренное значение образца, выраженное в pMC, в соответствии с методом ускорительной масс-спектрометрии (AMS);

REF — эталонное значение, выраженное в pMC, для углерода на 100 %-ной биологической основе в зависимости от происхождения органического углерода;

x^{TC} — содержание общего углерода, выраженное в процентах от массы образца;

x^{TOC} — содержание общего органического углерода, выраженное в процентах от массы образца;

x_B — массовое содержание углерода на биологической основе, выраженное в процентах от массы образца;

$x_B{}^{TC}$ — содержание углерода на биологической основе относительно общего углерода, выраженное в процентах от содержания общего углерода;

$x_B{}^{TOC}$ — содержание углерода на биологической основе относительно общего органического углерода, выраженное в процентах от содержания общего органического углерода.

Примечание 1 — Массовое содержание углерода на биологической основе x_B, используемое в настоящем стандарте, соответствует массовому содержанию углерода на биологической основе, установленному в 3.3.9 [12].

Примечание 2 — Содержание углерода на биологической основе относительно общего углерода $x_B{}^{TC}$ соответствует содержанию биогенного углерода, установленному в 3.3.8 [12].

Примечание 3 — Содержание углерода на биологической основе относительно общего органического углерода $x_B{}^{TOC}$ соответствует содержанию углерода на биологической основе, определенному в 3.3.7 [12].

3.3 Сокращения

AMS — ускорительная масс-спектрометрия;

BI — ионизация бета-частицей;

Bq — беккерель (распадов в секунду);

Cpm — число отсчетов в минуту;

Dpm — число распадов в минуту;

GM — счетчик Гейгера-Мюллера;

LLD — нижний предел обнаружения;

LSC — жидкостный сцинтилляционный счетчик или жидкостная сцинтилляционная спектрометрия;

MOP — 3-метоксипропиламин;

---

[1] NIST SRM 4990b или NIST SRM 4990c, или сахароза (NIST SRM 8542) — торговое наименование продукта, поставляемого Национальным институтом стандартов и технологий США. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не означает одобрения указанного продукта со стороны ИСО. Допускается использовать эквивалентные продукты, если может быть подтверждено, что они приводят к тем же результатам.

[2] Действует ГОСТ Р ИСО 13833—2016 «Выбросы стационарных источников. Определение соотношения содержания диоксида углерода, выделенного биомассой (биогенного) и образовавшегося при обработке полезных ископаемых. Отбор проб и определение по радиоактивному изотопу углерода».

pMC — процентное содержание «современного» углерода;
TC — общий углерод;
TOC — общий органический углерод.

4 Основные положения

^{14}C, присутствующий в химических веществах, образуется из современного атмосферного CO_2. Из-за радиоактивного распада он почти отсутствует в ископаемых продуктах возрастом от 20 000 до 30 000 лет. Таким образом, содержание ^{14}C можно рассматривать как индикатор химических веществ, недавно синтезированных из атмосферного CO_2, и особенно биопродуктов, образовавшихся недавно.

Определение содержания биомассы основано на измерении ^{14}C в полимерах, что позволяет вычислить долю углерода на биологической основе.

Большой опыт в определении ^{14}C и эталонные образцы доступны благодаря датированию археологических объектов, на которых основаны три метода, приведенные в настоящем стандарте:

- метод A — жидкостная сцинтилляционная спектрометрия (LSC);
- метод B — ионизация бета-частицей (BI);
- метод C — ускорительная масс-спектрометрия (AMS).

Примечание — Преимущества и недостатки этих методов испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Преимущества и недостатки методов

Метод	Дополнительные требования	Время, необходимое для измерения	Относительное среднеквадратическое отклонение, %	Инструментальные затраты
Метод A (LSC)	Стандартная (обычная) лаборатория	От 4 до 12 ч	От 2 до 5	Низкие
Метод B (BI)	Лаборатория с низким уровнем фона; устройство для очистки газа	От 8 до 24 ч	От 0,2 до 5	Низкие
Метод C (AMS)	Крупногабаритная установка; устройство для преобразования графита	От 10 до 30 мин	От 0,2 до 2	Высокие

Для измерения ^{14}C методом LSC используют счетчик низкого уровня. Статистический характер рассеяния радиоактивного распада устанавливает предел для методов A и B. Таким образом, оба метода нуждаются в очищенном диоксиде углерода, в противном случае оксиды азота от сгорания в калориметрической бомбе приведут к подсчету потерь в результате подавления и разбавления вещества примесью при измерении методом LSC. При использовании метода A (LSC) образцы с низким содержанием углерода на биологической основе (менее 10 %) могут быть измерены с достаточной точностью только с использованием процедуры конверсии бензола или, если применимо, прямого измерения методом LSC, как приведено в приложении A.

Примечание — В настоящее время стало доступно новое компактное оборудование AMS. В ряде случаев больше не требуется преобразование графита. Эти AMS могут измерять непосредственно газообразный CO_2.

5 Отбор проб

Если существует стандартный метод отбора проб для оцениваемого материала или продукта, который принят разными сторонами, то такой метод может быть использован, а подробности отбора образцов зарегистрированы. Образцы при любой процедуре отбора проб должны быть представительными для материала или продукта, а количество или масса образца должны быть точно установлены.

6 Определение содержания ^{14}C

6.1 Общие положения

В настоящем стандарте приведены общие процедуры подготовки проб и три метода испытаний для определения содержания ^{14}C. Благодаря такому модульному подходу лаборатории с обычным оборудованием могут подготовить образцы для определения содержания ^{14}C и определить содержание ^{14}C с помощью собственного оборудования или передать определение содержания ^{14}C сторонней лаборатории, специализирующейся на этой методике.

Для сбора ^{14}C, содержащегося в образце, представлены общепринятые методы преобразования углерода, присутствующего в образце, в CO_2.

Для измерения содержания ^{14}C выбраны общепринятые методы определения возраста объектов.

6.2 Основные положения

Количество углерода на биологической основе в полимере на биологической основе пропорционально содержанию ^{14}C.

Для получения достоверных результатов полное сжигание (см. приложение А) осуществляют таким образом, чтобы соответствовать требованиям к последующему измерению содержания ^{14}C и обеспечить количественное извлечение всего углерода, присутствующего в пробе, в виде CO_2. Это измерение должно выполняться одним из следующих методов:

- метод жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (LSC) (метод А): косвенное определение содержания изотопа ^{14}C через излучение бета-частиц (при взаимодействии со сцинтилляционными молекулами) приведено в приложении В;
- ускорительная масс-спектрометрия (AMS) (метод С): прямое определение содержания изотопа ^{14}C приведено в приложении D.

Это измерение также может быть выполнено в соответствии с методом В [ионизация бета-частиц (BI)]: косвенное определение содержания изотопа ^{14}C посредством испускания бета-частиц (детектор типа Гейгера-Мюллера), приведенное в приложении С.

6.3 Процедура преобразования углерода, присутствующего в образце, в образец, подходящий для определения ^{14}C

Преобразование углерода, присутствующего в образце, в образец, подходящий для определения содержания ^{14}C, выполняют в соответствии с приложением А.

6.4 Методы измерений

Содержание ^{14}C в образце определяют с использованием одного из методов, описанных в приложениях В, С или D.

Когда отобранные образцы отправляют в специализированные лаборатории, их следует хранить таким образом, чтобы CO_2 из воздуха не мог попасть в абсорбционный раствор. Проверка на утечку CO_2 из воздуха выполняют путем подготовки контрольных лабораторных проб на этапе отбора проб.

Для определения 0 % содержания биомассы допускается использовать сжигание стандартного угля (например, BCR 181).

Для подтверждения 100 % содержания биомассы допускается использовать стандартный эталонный материал щавелевой кислоты NIST SRM 4990b или SRM 4990c, или сахарозу (NIST SRM 8542). Смешивание эталонного материала NIST 4990 с известным количеством добавки горючего ископаемого материала, который улучшает его характеристики горения, так как щавелевая кислота трудно воспламеняется из-за ее низкой теплоты сгорания. Для регулярных проверок достаточно стандартного эталонного материала древесины, откалиброванного по щавелевой кислоте.

7 Определение содержания общего углерода и общего органического углерода

Содержание общего углерода и общего органического углерода определяют любым подходящим методом.

Если применимо, могут быть использованы соответствующие методы, приведенные в [1], [4], [6], [8], [9], [11], [13] или [14].

8 Вычисление содержания углерода на биологической основе

8.1 Общие положения

Вычисление содержания углерода на биологической основе включает следующие этапы:

a) определение содержания общего углерода в образце x^{TC}, определенного одним из методов испытаний, которые приведены в разделе 7, выраженное в процентах от общей массы, или определение содержания общего органического углерода в образце x^{TOC}, которое осуществляют одним из методов испытаний, указанных в разделе 7, выраженное в процентах от общей массы;

b) вычисление массового содержания углерода на биологической основе x_B, с использованием значения содержания ^{14}C, которое определяют при помощи вычисления по одному из методов испытаний, приведенных в разделе 6, с применением поправочных коэффициентов, указанных в 8.2;

c) вычисление содержания углерода на биологической основе как доли от содержания общего углерода $x_B{}^{TC}$ (см. 8.3.2) или доли от содержания общего органического углерода $x_B{}^{TOC}$ (см. 8.3.3).

8.2 Поправочные коэффициенты

До надземных испытаний водородной бомбы (начатых примерно в 1955 году и завершившихся в 1962 году) уровень ^{14}C в атмосфере в течение последнего тысячелетия оставался постоянным с точностью до нескольких процентов. Поэтому образец, сформировавшийся за это время, обладает четко определенной современной активностью (интенсивностью), и вклад ископаемых остатков можно определить простым способом. Однако ^{14}C, образовавшийся во время испытаний оружия, повысил уровень ^{14}C в атмосфере до 200 pMC в 1962 г. со снижением до 102 pMC в 2015 г. Радиоактивность ^{14}C образца, сформировавшегося с 1962 года, повышена в соответствии со средним уровнем ^{14}C по сравнению с интервалом роста. Кроме того, большие выбросы ископаемого углерода в течение последних десятилетий способствуют уменьшению отношения $^{14}C/^{12}C$ в атмосфере.

В [12] для углерода на 100 %-ной биологической основе используется значение pMC, равное 100,5 (на 2018 г.). Это значение должно быть основой расчетов. Другие значения приемлемы только в том случае, если могут быть предоставлены данные о значении pMC биогенной (органической) части материала.

Значение С на 100 %-ной биологической основе соответствует снижению pMC на 0,5 в год. Таким образом, значения на 1 января каждого года, приведенные в таблице 2, могут быть использованы до 2019 г. включительно и отражают снижение pMC на 0,5 в год.

Таблица 2 — Значения углерода на 100 % биологической основе в зависимости от года

Год	Эталонные значения углерода на 100 %-ной биологической основе REF, pMC, %
2015	102,0
2016	101,5
2017	101,0
2018	100,5
2019	100,0
2020	Подлежит определению
Примечание — Приведенные значения соответствуют [12].	

На основании значения 100,5 pMC выведен поправочный коэффициент 0,995 (1/1,005). Для вычисления содержания углерода на биологической основе содержание ^{14}C, равное 100/0,995 pMC или dpm 13,56/0,995 на грамм С, считается 100 % содержанием углерода на биологической основе для биомассы, сформировавшейся в 2016 году.

Массовая доля биомассы должна быть рассчитана с использованием углерода биомассы как в полимере на биологической основе, так и в других органических углеродных материалах.

8.3 Метод вычисления

8.3.1 Вычисление массового содержания углерода на биологической основе x_B

8.3.1.1 Содержание ^{14}C, определенное методом A (LSC) или методом B (BI)

Массовое содержание углерода на биологической основе x_B, %, вычисляют по формуле

$$x_B = \frac{^{14}C_{активный}}{13{,}5\dfrac{REF}{100}m}100, \quad (1)$$

где $^{14}C_{активный}$ — Dpm образца, вычисленное по методу A или B (см. приложение B или C);

REF — эталонное значение, выраженное в pMC, для углерода на 100 %-ной биологической основе, полученного из образца, содержащего биомассу;

m — масса образца, г.

8.3.1.2 Содержание ^{14}C, определенное методом C (AMS)

Массовое содержание углерода на биологической основе x_B, %, вычисляют по формуле

$$x_B = x^{TC} = \frac{\dfrac{pMC(s)}{100}}{\dfrac{REF}{100}} = x^{TC}\frac{pMC(s)}{REF}, \quad (2)$$

где x^{TC} — содержание общего углерода, полученное элементным анализом и выраженное в процентах от общей массы образца;

$pMC(s)$ — измеренное значение образца, выраженное в pMC;

REF — эталонное значение, выраженное в pMC, для углерода на 100 %-ной биологической основе, полученного из образца, содержащего биомассу.

8.3.2 Вычисление содержания углерода на биологической основе x_B^{TC} как доли от TC

Вычисляют содержание углерода на биологической основе как долю от содержания общего углерода x_B^{TC}, %, по формуле

$$x_B{}^{TC} = \frac{x_B}{x^{TC}}100, \quad (3)$$

где x_B — массовое содержание углерода на биологической основе, %;

x^{TC} — содержание общего углерода в образце, %.

8.3.3 Вычисление содержания углерода на биологической основе x_B^{TOC} как доли от TOC

Вычисляют содержание углерода на биологической основе как долю от содержания общего органического углерода x_B^{TOC}, %, по формуле

$$x_B{}^{TOC} = \frac{x_B}{x^{TOC}}100, \quad (4)$$

где x_B — массовое содержание углерода на биологической основе, %;

x^{TOC} — содержание общего органического углерода в образце, %.

8.3.4 Примеры

Пример 1 — Вычисление содержания углерода на биологической основе как доли TC.

Чистый полимерный материал на биологической основе.

Образец материала из полимолочной кислоты (PLA): $x^{TC} = 50{,}0$ %; $x_B = 50$ %

$$x_B{}^{TC} = \frac{50{,}0}{50{,}0}\cdot 100 = 100\,\%.$$

Пример 2 — Вычисление содержания углерода на биологической основе как доли TOC.

Смешанный полимерный материал на биологической основе.

Образец из полиэтиленового материала (PE), содержащего смесь ископаемого полиэтилена (PE) и полиэтилена (PE), полученного из биогенного синтез-газа:

$$x^{TOC} = 86,0\ \%;\ x_B = 24,0\ \%,$$

$$x_B{}^{TOC} = \frac{24,4}{86,0}100 = 27,9\ \%.$$

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать, как минимум, следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) всю информацию, необходимую для полной идентификации испытуемого полимерного материала на биологической основе или продукта, включая происхождение биомассы, из которой состоит материал или продукт;

c) установление лаборатории, проводящей испытания;

d) подготовку пробы;

e) условия хранения;

f) метод испытаний, используемый для определения содержания ^{14}C (метод A, B или C, приведенный в приложении B, C или D);

g) методы испытаний, используемые для определения содержания TC и TOC (см. раздел 7);

h) результаты испытаний, включая базовый компонент, на основе которого они выражены, и применение изотопной поправки, включая формулировку прецизионности;

i) метод преобразования углерода (см. A.4 приложения A);

j) активность ^{14}C образца в dpm или значение ^{14}C, выраженное в pMC;

k) содержание общего углерода x^{TC} в образце, выраженное в процентах;

l) используемое значение REF;

m) содержание общего органического углерода x^{TOC} в образце, выраженное в процентах;

n) массовое содержание углерода на биологической основе x_B в образце, выраженное в процентах;

o) содержание углерода на биологической основе относительно содержания общего углерода $x_B{}^{TC}$ в образце, выраженное в процентах;

p) содержание углерода на биологической основе относительно содержания общего органического углерода $x_B{}^{TOC}$ в образце, выраженное в процентах;

q) любую дополнительную информацию, включая подробности любых отклонений от методов испытаний и любых операций, не указанных в настоящем стандарте, которые могли повлиять на результаты;

r) дату получения лабораторного образца и даты проведения испытаний (начало и окончание).

Приложение А
(обязательное)

Процедура преобразования углерода, присутствующего в образце, в образец, подходящий для определения ^{14}C

А.1 Общие сведения

В данном приложении приведены этапы подготовки образцов для определения ^{14}C. Лаборатории, не оборудованные для анализа ^{14}C, могут подготовить образцы для передачи в лаборатории, оборудованные для анализа ^{14}C.

Для определения содержания ^{14}C углерод, присутствующий в образце, должен быть преобразован в CO_2. Преобразование осуществляют путем сжигания в кислороде. При необходимости допускается использовать вспомогательное средство, поддерживающее горение, для обеспечения полного окисления углерода до CO_2.

Для некоторых жидких образцов не требуется преобразование в CO_2, и прямое измерение содержания ^{14}C может быть выполнено с использованием LSC.

А.2 Подготовка

А.2.1 Основные положения

Содержание ^{14}C в полимере на биологической основе определяют по CO_2, образующемуся при сжигании образца. Для преобразования образца в CO_2, используемый для определения содержания ^{14}C, допускается использовать следующие три метода:

- сжигание в калориметрической бомбе (А.3.1);
- сжигание в трубчатой печи (А.3.2);
- сжигание в лабораторном аппарате для сжигания (А.3.2).

При сжигании сбор и подготовка для измерения образовавшегося при сгорании CO_2 зависит от метода, который будет использоваться для определения содержания ^{14}C.

При использовании метода С используют три способа:

a) прямой сбор образовавшегося CO_2 в мешок для сбора газа или герметичную кварцевую трубку с CuO;

b) абсорбцию (поглощение) CO_2 раствором гидроксида натрия NaOH с концентрацией 4 моль/дм^3;

c) абсорбцию на твердом абсорбенте, разработанном для этой цели, как правило, используют NaOH или KOH, нанесенные на носитель диоксид кремния (например, Carbotrap®[1)].

Поскольку для метода С требуется всего несколько миллиграммов углеродсодержащего вещества, допускается использовать образец материала, содержащий несколько миллиграммов CO_2.

При использовании метода В допускается также прямой сбор CO_2 в газовый мешок, баллон для отбора проб или раствор NaOH при условии, что общее количество углерода, присутствующего в образце, составляет не менее 2 г.

При использовании метода А после сжигания возможны следующие три метода:

a) прямая адсорбция образовавшегося CO_2 раствором карбамата [подходящий раствор для абсорбции CO_2, содержащий амин, например 1 моль/дм^3 3-метоксипропиламина в этаноламине или Carbo-Sorb E®[2)]];

b) адсорбция CO_2 в растворе NaOH концентрацией 2 моль/дм^3 и последующий перенос CO_2 в растворе NaOH в раствор карбамата;

c) прямое преобразование CO_2 в бензол.

В некоторых случаях необходимо определить общее содержание карбонатов в растворе для отбора проб. При прямом отборе проб из растворов карбамата содержание карбоната можно определить путем взвешивания раствора образца до и после отбора проб. При отборе проб из растворов NaOH или KOH содержание карбоната может быть определено стандартными методами, например титриметрическим методом. Руководство по такому определению можно найти, например, в [5] (все части) и [10]. Раствор карбамата непосредственно измеряют методом А или В. Углекислый газ или графит из CO_2, воспроизведенный из раствора карбамата, измеряют методом С.

А.2.2 Реактивы и материалы

А.2.2.1 Раствор карбамата.

---

1) Carbotrap — пример подходящего продукта, доступного на рынке. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не означает одобрения этого продукта ИСО.

2) Carbo-Sorb E является примером подходящего продукта, доступного на рынке. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не означает его одобрения со стороны ИСО.

А.2.2.2 Сцинтилляционная среда.

А.2.2.3 Стеклянные флаконы (стандартные флаконы для проб из стекла с пластмассовыми завинчивающимися крышками, химически стойкие к раствору NaOH с концентрацией 4 моль/дм^3).

А.2.2.4 Абсорбирующий раствор NaOH, 4 моль/дм^3.

Для приготовления абсорбирующего раствора, не содержащего карбонатов, достаточно использовать свежеоткрытые сосуды с гранулами NaOH. Растворяют гранулы NaOH в небольшом количестве воды (тепло, выделяемое во время растворения, ускоряет процесс растворения). Небольшое количество осадка указывает на присутствие в растворе Na_2CO_3. Прозрачный раствор после декантации, почти не содержащий карбонатов, разбавляют до необходимого объема. Поскольку растворение NaOH является экзотермическим процессом, следует проявлять особую осторожность, так как при разбавлении может произойти вскипание концентрированного раствора.

А.3 Сжигание образца

А.3.1 Сжигание образца в калориметрической бомбе

Для сжигания образца в калориметрической бомбе допускается использовать любой подходящий метод испытаний, например [2], [3] или [28].

После полного сгорания в кислородной бомбе газообразные продукты сгорания собирают в мешок для сбора газа.

Для трудновоспламеняемых полимеров на биологической основе используют вспомогательные средства горения для достижения полного сгорания. Примерами вспомогательных средств горения являются полиэтиленовые пакеты для сжигания, бензойная кислота и глюкоза. Следует соблюдать осторожность, чтобы не превышать максимально допустимое количество органического материала для используемой кислородной бомбы. Определяют количество ^{14}C, присутствующего во вспомогательных средствах горения, и вносят поправку на вклад этого средства (содержание ^{14}C и содержание общего углерода).

Определение содержания карбоната в растворе, полученном после сжигания, допускается использовать для определения конверсии реакции. Содержание карбоната должно быть эквивалентно количеству общего углерода, присутствующего в сгоревшей пробе (включая добавки для горения).

При использовании метода А CO_2 собирают в растворе NaOH концентрацией 4 моль/дм^3 до преобразования в бензол или собирают в раствор охлажденной смеси карбамата и подходящей сцинтилляционной жидкости.

Для сбора CO_2 в растворе NaOH концентрацией 4 моль/дм^3 используют промывную склянку вместимостью 250 см^3, наполненную 200 см^3 раствора NaOH концентрацией 4 моль/л, скорость потока CO_2 50 см^3/мин.

Для сбора CO_2 в растворе карбамата мешок с газообразной пробой подсоединяют к насосу, соединенному со стеклянным сосудом вместимостью 20 см^3, заполненным смесью, состоящей из 10 см^3 жидкости для сорбции карбамата и 10 см^3 сцинтилляционной смеси, помещенным в ледяную баню для отвода тепла экзотермической реакции образования карбамата. Скорость откачки низкая, как правило, от 50 до 60 см^3·мин$^{-1}$. Перекачивание газа из мешка занимает от 2 до 3 ч. После отбора пробы она готова к подсчету на жидкостном сцинтилляционном счетчике. Параллельно следует проводить подсчет контрольных проб, для учета небольших периодических изменений фона.

Измерения должны быть выполнены как можно быстрее после сбора. Измерения должны быть проведены не позднее одной недели после отбора проб. Есть веские основания полагать, что NO_x, образующийся при сгорании, вступает в реакцию с абсорбционной смесью, приводя к еще не выясненным ошибкам после нескольких дней хранения. Если недельный предел не может быть реализован, повторяют сбор CO_2 в растворе NaOH с концентрацией 4 моль/л.

При использовании метода В или метода С CO_2 собирают в растворе NaOH с концентрацией 4 моль/л или на подходящем твердом сцинтилляционном абсорбенте.

В качестве альтернативы для метода С можно отобрать приблизительно 2 см^3 газообразного CO_2 из мешка для сбора газа при помощи стеклянного шприца и перенести в систему целевой подготовки AMS. Поскольку содержимое бомбы выпускают до достижения атмосферного давления, в бомбе остается остаточное количество газа, которое прямо пропорционально давлению в бомбе после сгорания.

Примечание — При остаточном давлении 2,5 МПа после сброса до атмосферного давления в бомбе остается 4 % газообразных продуктов сгорания.

Чтобы преодолеть эту помеху:

a) проводят калибровку и анализ с учетом остаточного количества, используя поправочный коэффициент давления;

b) используют вакуумный насос для удаления остаточного количества;

c) продувают бомбу аргоном и собирают CO_2 в продувочных газах.

А.3.2 Сжигание образца в трубчатой печи или аппарате для сжигания

Трубчатая печь или аппарат для сжигания должны иметь возможность сжигать полимер на биологической основе с полным преобразованием присутствующего углерода в CO_2. Для определения содержания ^{14}C мето-

дом А CO_2 собирают при помощи подходящего импинджера, заполненного охлажденной смесью карбамата и подходящей сцинтилляционной жидкости, сцинтилляционная среда которой уже содержит поглотитель CO_2 или раствор NaOH с концентрацией 4 моль/л (см. А.2.2.4). Для определения содержания ^{14}C методом С или В CO_2 собирают с помощью подходящего импинджера, наполненного раствором NaOH с концентрацией 4 моль/л. В результате абсорбции CO_2 после улавливания будет наблюдаться значительное уменьшение объема газа. Следовательно, газовый насос должен располагаться перед импинджером и быть газонепроницаемым.

В качестве альтернативы CO_2 можно улавливать с помощью криогенной ловушки. В этом случае криогенная ловушка должна состоять из ловушки для воды (сухой лед в этаноле или ацетоне), за которой следует криогенная ловушка. Следует проявлять осторожность для предотвращения образования жидкого кислорода, что можно обеспечить незначительным нагреванием ловушки выше температуры кипения кислорода с использованием жидкого аргона или выполнением разделения при пониженном давлении. В качестве альтернативы при использовании метода С CO_2 можно собирать путем смешивания гомогенизированного полимера на биологической основе с оксидом меди (CuO) в герметичной вакуумированной кварцевой или стеклянной трубке из стекла марки Викор (Vycor). В трубку до введения CO_2 может быть добавлен водяной пар (до 3 Па), чтобы помочь удалить соединения серы. Трубку выдерживают от 3 до 5 ч при температуре 900 °С. CO_2 собирают путем разрушения трубки с помощью устройства для взлома трубок, подключенного к вакуумированной линии сбора стекла.

А.3.3 Прямое LSC измерение на полимере

Для жидких прозрачных полимеров на биологической основе возможно прямое измерение на полимере на биологической основе с помощью метода LSC. Этот вариант допускается только в том случае, если может быть продемонстрирована эквивалентность методам с преобразованием в CO_2. Как правило, это происходит в том случае, если гашение не наблюдается или корректировка гашения выполняется с использованием стандартного метода добавок с использованием того же меченного ^{14}C полимера на биологической основе с известной ^{14}C активностью.

Метод растворения может не подходить для некоторых полимеров на биологической основе, например, когда присутствуют наполнители.

Для прямых измерений LSC рекомендуется использовать [15].

А.4 Результаты стандартизированных измерений

А.4.1 Методы LSC и BI

Жидкостный сцинтилляционный счетчик косвенно измеряет количество β-распадов ^{14}C (отсчетов в минуту, Cpm), измеряя сигналы взаимодействия бета-частиц со сцинтилляционными молекулами (испускание фотонов — светового излучения, пропорционального энергии распада). Для этого измерения образец CO_2 абсорбируется подходящим абсорбирующим раствором, к которому добавлен сцинтилляционный реагент (смесь CO_2), или CO_2 преобразуют в бензол, а затем смешивают с жидкими (сцинтилляционными) реагентами до смеси. Метод «бензольная смесь» более точен, чем метод «CO_2 смесь».

Для результатов измерений LSC должны использоваться те же методы стандартизации, что и для измерений AMS и пропорциональных счетчиков газа. Содержание $^{14}C_{sampleC}$ вычисляют по формуле

$$^{14}C_{sampleC}(pMC) = {}^{14}a_N^S \cdot 100 = \frac{{}^{14}A_N^S}{{}^{14}A_{RN}^0} \cdot 100 = \frac{({}^{14}A_{sample} - {}^{14}A_{bg})\eta_{meas} \cdot \left[\frac{1+{}^{13}\delta_N}{1+{}^{13}\delta_{sample}}\right]^2}{{}^{14}A_{RN}^0} \cdot 100, \quad (A.1)$$

где $^{14}C_{sampleC}$ — измеренное значение ^{14}C (в pMC) исследуемой пробы CO_2;

$^{14}a_N^S$ — стандартизированное и нормализованное количество ^{14}C в измеряемой пробе; $^{14}a_N^S \cdot 100 = pMC$;

$^{14}A_N^S$ — нормализованный сигнал ^{14}C (концентрация или активность изотопа) измеряемого образца;

$^{14}A_{RN}^0$ — стандартизированное и нормализованное количество ^{14}C в первичном эталонном образце щавелевой кислоты (HOx-II, SRM 4990c);

$^{14}A_{sample}$ — измеренный сигнал ^{14}C (концентрация или активность изотопа) пробы;

$^{14}A_{bg}$ — измеренный сигнал ^{14}C (концентрация или активность изотопа) фонового образца/контрольной пробы, измеренный от той же партии, что и образец, представляющий фоновый сигнал ^{14}C измеренных проб;

η_{meas} — точность измерений используемой методики измерения;

$^{13}\delta_N$ — стандартизованное значение для фракционирования изотопов. $^{13}\delta_N$ 13 N = –0,025 (относительно VPDB);

$^{13}\delta_{sample}$ — измеренное значение фракционирования изотопов в образце. Его получают путем измерения отношения $^{13}C/^{12}C$ в образце относительно измеренного отношения $^{13}C/^{12}C$ стандартного образца с известным значением фракционирования изотопов, относительно VPDB.

Если первичный или вторичный эталонный образец не измерен, эффективность измерения не исключается и должна быть определена с использованием внутреннего эталона. В этом случае также необходимо определять активность образца в Dpm/gC^{-1} (число распадов в минуту), а не в cpm/gC^{-1} . $^{14}A^0_{RN}$ = 13,56 ± 0,07 Dpm/gC = 0,226 ± 0,001 Bq/gC^{-1}.

A.4.2 Метод AMS

Система AMS измеряет изотопы углерода ^{12}C, ^{13}C и ^{14}C в пробе углерода за один период отбора проб. Партия образцов должна также содержать образцы эталонных материалов. Измеренное количество ^{14}C (равное концентрации изотопа ^{14}C) в образце вычисляют относительно измеренного (среднего) количества ^{14}C в образцах эталонного материала той же партии. Если эталонный материал представляет собой первичный стандартный образец щавелевой кислоты II (HOx-II, SRM 4990c), как правило, используемый для этой цели, необходимо вычислить стандартизированное количество ^{14}C в образце, $^{14}C_{sampleC}$ (равное $^{14}a^S_N$ 100 % = pMC) по формуле

$$^{14}C_{sampleC}(pMC) = \frac{(^{14}A_{sample} - {}^{14}A_{bg\,sample}) \cdot \eta_{meas} \cdot \left[\frac{1+{}^{13}\delta_N}{1+{}^{13}\delta_{sample}}\right]^2}{0{,}7459 \cdot (^{14}A_{OX2} - {}^{14}A_{bg\,OX2}) \cdot \eta_{meas} \cdot \left[\frac{1+{}^{13}\delta_N}{1+{}^{13}\delta_{OX2}}\right]^2} \cdot 100, \quad \text{(A.2)}$$

где $^{14}C_{sampleC}$ — измеренное значение ^{14}C в исследуемой пробе CO_2, pMC;

$^{14}A_{sample}$ — измеренное значение сигнала ^{14}C образца (концентрация или активность изотопа);

$^{14}A_{bg\,sample}$ — измеренное значение сигнала ^{14}C фонового образца/контрольного образца (концентрация или активность изотопа) той же партии, что и образец, представляющее фоновый сигнал ^{14}C измеренных образцов;

$^{14}A_{OX2}$ — измеренное (среднее) значение сигнала ^{14}C (концентрация или активность изотопа) эталонного стандартного образца щавелевой кислоты (HOx-II, SRM 4990c), измеренное для той же партии, что и неизвестные образцы;

$^{14}A_{bg\,OX2}$ — измеренное (среднее) значение сигнала ^{14}C (концентрация или активность изотопа) образцов фона, представляющих собой измеренный фоновый сигнал эталонного стандарта щавелевой кислоты (HOx-II, SRM 4990c), измеренный в той же партии образцов щавелевой кислоты;

η_{meas} — точность измерений используемой методики измерения;

$^{13}\delta_N$ — стандартизированное значение для фракционирования изотопов, где $^{13}\delta_N$ = –0,025 (относительно VPDB);

$^{13}\delta_{sample}$ — измеренное значение фракционирования изотопов в образце. Его получают путем измерения отношения $^{13}C/^{12}C$ в образце относительно измеренного отношения $^{1}3C/^{12}C$ эталонного образца с известным значением фракционирования изотопов, относительно VPDB;

$^{13}\delta_{OX2}$ — стандартизированное значение фракционирования изотопов стандартного эталонного материала щавелевой кислоты (HOx-II, SRM 4990c). $^{13}\delta_{OX2}$ = −0,0176 (относительно VPDB). Скорость распада ^{14}C (в год). Период полураспада ^{14}C составляет 5730 лет.

Приложение В
(обязательное)

Метод А. Определение методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (LSC)

В.1 Основные положения

В данном приложении приведен метод определения содержания ^{14}C с помощью жидкостной сцинтилляционной спектрометрии LSC в растворах карбонатов или карбаматов, полученных в результате сжигания образцов полимера на биологической основе в калориметрической бомбе, трубчатой печи или лабораторном устройстве для сжигания, как описано в приложении А.

В.2 Принцип

Содержание изотопа ^{14}C методом LSC определяют косвенно по испусканию бета-частиц в результате распада радиоактивного изотопа ^{14}C. Бета-частицы наблюдают благодаря их взаимодействию со сцинтилляционными молекулами. CO_2, образующийся при сгорании полимера на биологической основе, улавливают щелочным или карбаматным раствором. CO_2 в щелочном растворе превращается в бензол, а в растворе карбамата может быть измерен непосредственно. Образовавшийся раствор бензола или карбамата смешивают с органическим раствором, содержащим сцинтилляционные молекулы, и измеряют активность ^{14}C этой смеси с помощью жидкостного сцинтилляционного счетчика.

В.3 Реактивы и материалы

В.3.1 Первичный эталон щавелевой кислоты, например SRM 4990c.
В.3.2 Раствор HCl, 5 моль/дм^3.
В.3.3 Сцинтилляционная смесь.
В.3.4 Раствор карбамата.
В.3.5 Растворы с меченным внутренним стандартом ^{14}C, для метода стандартных добавок.
В.3.6 Стандартный уголь, например BCR 181.
В.3.7 Литиевый порошок или литиевый стержень, ч. д. а. (каждый упакован в аргоне).
В.3.8 Хромат калия, ч. д. а. (в серной или фосфорной кислоте).
В.3.9 Подходящий катализатор (на основе Cr_2O_3 или V_2O_5).

В.4 Аппаратура

Низкие уровни естественного радиоуглерода-14 (^{14}C) в земной атмосфере (приблизительно 10^{-12} % объемной доли) требуют дополнительных мер предосторожности для точного измерения ^{14}C. Следует позаботиться о том, чтобы исключить влияние космического и радиационного фона окружающей среды, присутствия других радиоизотопов, электронного шума и нестабильности, а также других факторов. Эти фоновые факторы ограничивают точность, прецизионность и диапазон метода радиоуглеродного датирования, поскольку конечный возраст может быть вычислен только в том случае, если активность образца не менее чем на три стандартных отклонения превышает фоновую активность. Любой используемый жидкостный сцинтилляционный счетчик должен соответствовать этим требованиям.

В.5 Проведение испытаний

В.5.1 Основные положения

Наилучшие рабочие характеристики LSC достигаются при преобразовании собранного CO_2 в бензол и прямого подсчета бензола в подходящей сцинтилляционной смеси, например как приведено в [12]. Для материала с высоким содержанием углерода на биологической основе (более 10 %) можно использовать абсорбцию CO_2 в растворе карбамата.

В.5.2 Преобразование в бензол

Собранный CO_2 реагирует со стехиометрическим избытком расплавленного лития (соотношение литий: углерод 3:1), предварительно нагретым до температуры 700 °С. Li_2C_2 получают путем медленной подачи CO_2 в сосуд из нержавеющей стали (или аналогичном ему) с расплавленным литием под вакуумом не более 135 мПа. Li_2C_2 нагревают до температуры не ниже 640 °С и выдерживают под вакуумом 15—30 мин для удаления непрореагировавших газов и завершения реакции синтеза Li_2C_2. Затем Li_2C_2 охлаждают до температуры окружающей среды и осторожно гидролизуют дистиллированной или деионизированной водой для образования газообразного ацетилена (C_2H_2) путем подачи воды по каплям в сосуд.

Выделившийся ацетилен осушают пропусканием через ловушки с сухим льдом, а затем осушенный ацетилен собирают в ловушках с жидким азотом. Ацетилен очищают пропусканием через ловушку с фосфорной кислотой

или хроматом калия (в серной кислоте) для удаления следов примесей и затем с помощью ловушек с сухим льдом для удаления воды. Газообразный C_2H_2 преобразуют в бензол (C_6H_6) при помощи пропускания ацетилена над хромовым катализатором, предварительно нагретым до температуры не ниже 90 °С, с использованием кожуха с водяным охлаждением для предотвращения разложения из-за избыточного тепла, выделяемого при экзотермической реакции. В качестве альтернативы допускается использовать ванадиевый катализатор при температуре окружающей среды.

Бензол, образовавшийся на катализаторе при температуре от 70 °С до 110 °С, затем собирают в вакууме при температуре −78 °С. Затем бензол замораживают до подсчета. Радон можно удалить перекачиванием бензола, пока он находится при температуре сухого льда. Бензол смешивают с сцинтилляционной смесью с фиксированным объемом и соотношением, при необходимости бензол можно разбавить бензолом ископаемого происхождения (чистотой 99,999 %, не содержащим тиофена).

Если требуется анализ изотопа ^{13}C, необходимо дополнительно отобрать представительную пробу для анализа ^{13}C.

В.5.3 Прямая абсорбция CO_2 раствором карбамата

В абсорбционную колбу помещают известный объем абсорбента CO_2 или раствора подходящего абсорбента CO_2, содержащего амин, например 1 моль/дм^3 3-метоксипропиламина в этаноламине или сцинтиллятора радиометрического водного (Carbo-Sorb E). Следует учитывать поглотительную способность раствора, подходящего для абсорбции CO_2, например один моль/дм^3 3-метоксипропиламина в этаноламине или Carbo-Sorb E составляет приблизительно $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3; который должен использовать не более 80 % вместимости колбы. В процессе абсорбции колбу охлаждают льдом. После абсорбции CO_2 абсорбент переносят в колбу. Добавляют равный объем сцинтилляционной смеси и гомогенизируют смесь.

CO_2 также может абсорбироваться сцинтилляционной смесью, уже содержащей поглотитель CO_2, LSC которого измеряют без дальнейшей обработки.

Затем сосуд со смесью помещают в LSC и измеряют. Как правило, время подсчета составляет от 6 до 24 ч.

В.5.4 Измерение

Активность образца сравнивают с активностью стандартного эталонного материала. Число отсчетов ^{14}C (β-отсчетов распада ^{14}C) в радиометрических детекторах (LSC) зависит от числа отсчетов эталонного образца при тех же условиях.

Стандартные методы добавок следует использовать для проверки наличия химического или оптического поглощения для каждого образца или типа образца. Для этого следует использовать компоненты с маркировкой ^{14}C.

Для прозрачных жидкостей может применяться прямой подсчет LSC, например как приведено в [15]; смешивают 10 дм^3 пробы с 10 дм^3 подходящей сцинтилляционной смеси, выдерживают 12 ч и затем подсчитывают. Для каждого полимера на биологической основе должна быть построена кривая тушения, прежде чем можно будет проводить измерения.

В.5.5 Поправка на контрольную пробу

Измерение следует выполнять вместе с измерением контрольной пробы, которая представляет собой сцинтилляционный сосуд, наполненный счетной жидкостью, которая считается за тот же период времени, что и фактическая проба. Полученный результат представляет собой фоновый уровень для всей системы (устройство и реагент), выраженный в cpm или dpm.

Статистическая ошибка подсчета фона и стандарта является результатом процесса подсчета распада (Пуассона), следовательно, точность результата зависит от количества наблюдаемых отсчетов, где относительная погрешность обратно пропорциональна квадратному корню из количества отсчетов. Общая ошибка — это комбинация аналитических ошибок и ошибок определения стандарта и фона.

В.6 Вычисление результатов

Отсчет фона счетчика вычитают из скорости счета проб для получения чистой скорости счета. Активность ^{14}C (dpm/gC) получают путем нормализации чистой скорости счета к скорости счета стандартного эталонного материала (например, щавелевой кислоты SRM 4990c).

Стандартизацию результатов LSC выполняют по А.4.1.

Приложение С
(справочное)

Метод В. Определение ^{14}C методом бета-ионизации (BI)

С.1 Основные положения

В данном приложении приведена процедура определения содержания ^{14}C с помощью BI в основных растворах карбонатов, полученных при сжигании образцов полимера на биологической основе в калориметрической бомбе, трубчатой печи или лабораторном устройстве для сжигания, как описано в приложении А.

С.2 Принцип

Метод BI косвенно определяет содержание изотопов ^{14}C. Этот метод использует излучение бета-частиц ^{14}C, обусловленное радиоактивным распадом изотопа ^{14}C, аналогично LSC. Он обнаруживает бета-частицы с помощью импульсов разряда тока между высоковольтными электродами в пропорциональном газовом счетчике. Эти импульсы инициируются бета-частицами. Принцип обнаружения похож на работу счетчика Гейгера-Мюллера (GM), разница заключается в детализации электронной лавины в счетчике. Для использования данного метода проба должна быть в виде CO_2 или преобразована в CO_2. Карбонат, полученный при сжигании полимера на биологической основе, преобразуют в CO_2 подкислением раствора NaOH с помощью HCl. CO_2 очищают для того, чтобы его можно было использовать в качестве счетного газа в газовом пропорциональном счетчике, например путем удаления электроотрицательных примесей, таких как кислород, SO_2 или водяной пар, с помощью активированного угля и радона. Эта процедура также удаляет радон. Чистота газа имеет решающее значение (например, уровень O_2 должен быть ниже нескольких микролитров на литр).

Пробу подсчитывают в течение нескольких дней в системе низкоуровневого счета для достижения числа импульсов, достаточного для статистической прецизионности.

CO_2 пропускают по центральной трубке под давлением (как правило, от 0,2 до 0,3 МПа), при этом подается высокое напряжение между центральным проводом и стенкой счетчика. Акт ионизации, такой как образование бета-частицы при распаде ^{14}C, создает ионизационный след и лавину электронов. Эта лавина измеряется как электрический импульс. Любые примеси в газе будут гасить увеличение электронов, что будет приводить к незарегистрированным актам распада.

С.3 Реактивы и материалы

С.3.1 Раствор HCl, 5 моль/дм^3.

С.3.2 Раствор NaOH, 4 моль/дм^3.

С.3.3 Сухой лед.

С.3.4 Органический растворитель, ацетон или этанол.

С.3.5 Жидкий азот.

С.3.6 Первичный стандарт щавелевой кислоты, например SRM 4990c.

С.3.7 Активированный уголь.

С.3.8 Стандартный уголь, например BCR 181.

С.4 Аппаратура

С.4.1 Система для преобразования карбоната, уловленного в растворе NaOH с концентрацией 4 моль/дм^3, в CO_2.

С.4.2 Система очистки $\mathbf{CO_2}$, например с использованием активированного угля.

С.4.3 Система для получения фиксированного количества пробы, например регулированием давления CO_2 в фиксированном объеме газа и при известной температуре.

С.4.4 Система для подготовки стандартных и фоновых проб.

С.4.5 Система счета излучения малой интенсивности с использованием газового пропорционального счетчика.

Инструменты, используемые для измерений BI, представляют собой высокотехнологичные устройства собственного изготовления, разработанные в нескольких радиоуглеродных институтах. В настоящее время коммерческие системы недоступны. Для обнаружения радиоактивного углерода сводят к минимуму фоновые показатели. Газ (в данном случае очищенный CO_2, полученный при сгорании продуктов) загружают и подсчитывают в счетной медной трубке (сверхчистая медь), при этом желаемый низкий фон получают применением плотного экранирования свинцом и фильтрацией космической радиации. Обычно устройства BI располагают ниже уровня земли в подземных помещениях, для обеспечения дополнительной защиты от космического излучения. Как правило, время счета для измерения низкого уровня составляет несколько дней.

С.5 Процедура анализа

С.5.1 Переносят карбонатный раствор в сосуд для экстракции.

С.5.2 Присоединяют устройство для дозирования раствора HCl.

С.5.3 Вакуумируют сосуд и дозирующее устройство (дегазирование, удаление растворенных N_2 и O_2 из воздуха).

С.5.4 Добавляют раствор HCl к раствору карбоната.

С.5.5 Удаляют водяной пар с помощью ловушки, наполненной ацетоном и сухим льдом.

С.5.6 Собирают образовавшийся CO_2 в ловушку из нержавеющей стали, погруженную в жидкий азот.

С.5.7 Очищают CO_2, например с использованием активированного угля при 0 **°С**.

С.5.8 На этом этапе отбирают небольшую пробу для определения ^{13}C (необязательно).

С.5.9 Вычисляют объем CO_2 с помощью измерения температуры, давления и известного объема системы улавливания.

С.5.10 Переносят CO_2 в пропорциональный счетчик (до 4 г CO_2).

С.5.11 Подсчет проводят в течение нескольких дней до достижения требуемой прецизионности.

С.5.12 Вычисляют значение современного углерода, используя показатель импульсов пробы и показатель импульсов контрольного опыта.

С.5.13 Статистическая погрешность при подсчете пробы, фона и стандартного образца является результатом подсчета распада в соответствии со статистическим распределением Пуассона. Следовательно, прецизионность в итоге зависит от числа зарегистрированных импульсов, где относительная погрешность обратно пропорциональна квадратному корню из числа импульсов.

С.5.14 Суммарная погрешность представляет собой сумму аналитических погрешностей и погрешностей стандартного образца и фона. Погрешности последних обычно малы по сравнению с погрешностями отбора проб. При времени подсчета примерно несколько дней может быть получена прецизионность от 0,3 % до 0,4 %. Предполагаемую прецизионность указывают дополнительно к заявленному значению.

С.5.15 При использовании активированного угля для очистки CO_2 картридж с активированным углем следует предварительно прогреть в течение примерно 1 ч для удаления следов радона (накопившихся продуктов распада следов урана, присутствующих в активированном угле). Для других методов очистки достаточно двух дней ожидания для избавления от следов радона.

С.6 Вычисление результатов

Из скорости счета пробы вычитают скорость счета контрольного раствора NaOH, что дает чистую скорость счета. Активность ^{14}C (pMC) получают путем нормализации чистой скорости счета к скорости счета эталонного стандарта (щавелевая кислота SRM 4990c или материалы, которые прослеживаются до этого эталонного стандарта).

При необходимости коррекции на изотопное фракционирование следует определить соотношение изотопов $^{13}C/^{12}C$.

Стандартизацию результатов BI выполняют как приведено в А.4.1.

Приложение D
(обязательное)

Метод С. Определение ^{14}C методом ускорительной масс-спектрометрии

D.1 Основные положения

В данном приложении представлена процедура определения ^{14}C с помощью ускорительной масс-спектрометрии (AMS) в растворах карбонатов, полученных в результате сжигания образцов полимеров на биологической основе в калориметрической бомбе, трубчатой печи или лабораторном устройстве для сжигания, как приведено в приложении А.

D.2 Принцип

Метод AMS определяет непосредственно наличие ^{14}C. Атомы пробы превращаются в пучок ионов. Образовавшиеся ионы ускоряются в электрическом поле, отклоняются в магнитном поле и обнаруживаются детекторами ионов, что приводит к определению относительного содержания изотопов этих ионов.

AMS использует электростатическое поле с высоким потенциалом, которое служит не только для ускорения, но и для образования только C^{n+} ионов (n = 1, ..., 4), которые могут попасть в спектрометр в отличие от остальных ионных частиц. Это значительно повышает чувствительность без ущерба для селективности. Поскольку мишенью для определения ^{14}C в образце является графит (углерод), весь углерод в образцах перед анализом должен быть преобразован в графит.

При помощи AMS определяется фракция современного углерода, присутствующего в образце. Содержание общего углерода невозможно определить этим методом, оно должно быть определено отдельно.

D.3 Реактивы и материалы

D.3.1 Первичный эталон щавелевой кислоты, например SRM 4990c.
D.3.2 Стандартный уголь, например BCR 181.
D.3.3 Железный или кобальтовый катализатор.
D.3.4 Водород.
D.3.5 Раствор HCl, 5 моль/дм^3.
D.3.6 Сухой лед.
D.3.7 Органический растворитель, ацетон или этанол.
D.3.8 Жидкий азот.

D.4 Аппаратура

D.4.1 Оборудование для подготовки проб.
D.4.2 Станция замораживания жидкого азота.
D.4.3 Ускорительный масс-спектрометр.

D.5 Процедура

На практике каждая лаборатория AMS выполняет измерения с использованием собственных оптимизированных процедур измерения. В этом разделе приведен пример процедуры. Допускается использовать аналогичные процедуры, если результаты AMS получены с использованием одного и того же эталонного стандарта (например, SRM 4990c).

D.5.1 Раствор карбоната переносят в емкость для экстракции.
D.5.2 Присоединяют устройство, дозирующее раствор HCl.
D.5.3 Вакуумируют сосуд и дозирующее устройство (дегазирование, удаление растворенных N_2 и O_2 из воздуха).
D.5.4 Добавляют HCl к раствору карбоната.
D.5.5 Удаляют водяной пар с помощью ловушки, заполненной ацетоном и сухим льдом.
D.5.6 Собирают образовавшийся CO_2 в ловушку, погруженную в жидкий N_2.
D.5.7 На этом этапе отбирают небольшую пробу для определения ^{13}C.
D.5.8 Переносят CO_2 в установку для графитизации.

Газообразная проба может быть введена в систему после выделения из кварцевой трубки или после улавливания жидким азотом с последующим нагреванием. Затем газ превращают в графит с использованием железного или кобальтового катализатора в соответствии с формулами:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow H_2O + CO, \quad (D.1)$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow H_2O + C. \quad (D.2)$$

D.5.9 Удаляют воду, образовавшуюся в результате этих реакций, для обеспечения полного восстановления пробы до графита и предотвращения фракционирования.

D.5.10 Спрессовывают графит в мишень и устанавливают в ротор перед загрузкой в AMS. Для получения отрицательных ионов углерода C^- мишени бомбардируются положительными ионами цезия (Cs^+). Мишени расположены в 10 мм друг от друга, чтобы предотвратить перекрестное загрязнение и смещение во время распыления, а также избежать появления лунок на электроде, приводящих к фракционированию. Затем пучок отрицательных ионов фокусируется линзой в рекомбинаторе. На этом участке серия магнитов удаляет неуглеродные ионы из пучка и разделяет три изотопа углерода (^{12}C, ^{13}C и ^{14}C). Затем диск прерывателя физически блокирует большую часть ^{12}C, что позволяет рекомбинировать значительно уменьшенный пучок ионов углерода для одновременной инжекции в ускоритель.

D.5.11 В тандемном ускорителе ионы C^- ускоряются при +2,5 МэВ, а затем в результате столкновения с атомами Ar в газовом десорбере превращаются в ионы C^{3+}. Эти положительные ионы ускоряются до 10 МэВ. Заряд 3+ выбран в связи с тем, что соотношение масса/заряд $^{14}C^{3+}$ уникально и позволяет его точно выделить в высокоэнергетическом масс-спектрометре.

D.5.12 Измеряют ^{12}C и ^{13}C в чашках Фарадея (обычно токи 250 нА).

D.5.13 Очищают ионы $^{14}C^{3+}$ с помощью электростатического дефлектора и 90° магнита. Затем их измеряют в ионизационной камере, заполненной изобутеном, изолированной от вакуумного ускорителя тонкой металлической фольгой. Обычно образец считается за 1 ч.

D.6 Вычисление результатов

Соотношение изотопов $^{14}C/^{12}C$ и $^{13}C/^{12}C$ определяется относительно соответствующего первичного эталонного материала. Все значения процентного содержания современного углерода (pMC), полученные в результате радиоуглеродного анализа, должны быть скорректированы на изотопное фракционирование с использованием данных по стабильным изотопам (отношения $^{13}C/^{12}C$) для CO_2, полученного в результате сжигания образца. Не определяют соотношение $^{13}C/^{12}C$ на образце материала, поскольку такой подход в некоторых случаях может привести к ошибочным результатам.

Стандартизацию результатов AMS выполняют в соответствии с А.4.2.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ISO 16620-1	IDT	ГОСТ Р ИСО 16620-1—2022 «Пластмассы. Содержание биокомпонентов. Часть 1. Общие принципы»

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта:
- IDT — идентичный стандарт.

Библиография

[1]	ISO 609	Solid mineral fuels — Determination of carbon and hydrogen — High temperature combustion method (Топливо твердое минеральное. Определение содержания углерода и водорода. Метод сжигания при высокой температуре)
[2]	ISO 1716	Reaction to fire tests for products — Determination of the gross heat of combustion (calorific value) [Испытания продукции для определения реакции на огнестойкость. Определение высшей теплотворной способности (теплоты сгорания)]
[3]	ISO 1928:2009	Solid mineral fuels — Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value)[1] (Твердые минеральные топлива. Определение высшей теплоты сгорания методом сжигания в калориметрической бомбе и вычисление низшей теплоты сгорания)
[4]	ISO 8245	Water quality — Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) [Качество воды. Руководство по определению общего органического углерода (TOC) и растворенного органического углерода (DOC)]
[5]	ISO 9963 (all parts)	Water quality — Determination of alkalinity[2] (Качество воды. Определение щелочности)
[6]	ISO 10694	Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis) [Качество почвы. Определение содержания органического и общего углерода после сухого сжигания (элементный анализ)]
[7]	ISO 13833:2013	Stationary source emissions — Determination of the ratio of biomass (biogenic) and fossil-derived carbon dioxide — Radiocarbon sampling and determination[3] [Выбросы стационарных источников. Определение соотношения CO_2, выделяемого биомассой биогенного и ископаемого происхождения. Отбор проб и определение радиоуглеродным методом]
[8]	ISO 15350	Steel and iron — Determination of total carbon and sulfur content — Infrared absorption method after combustion in an induction furnace (routine method) [Сталь и чугун. Определение общего содержания углерода и серы. Метод поглощения инфракрасных лучей после сжигания в индукционной печи (стандартный метод)]
[9]	ISO 17247	Coal — Ultimate analysis[4] (Уголь. Элементный анализ)
[10]	ASTM D513-16	Standard Test Methods for Total and Dissolved Carbon Dioxide in Water (Стандартные методы определения общего и растворенного количества диоксида углерода в воде)
[11]	ASTM D5291-16	Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants (Стандартные методы определения углерода, водорода и азота в нефтепродуктах и смазочных материалах с помощью приборов)
[12]	ASTM D6866-18	Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis (Методы испытаний для определения содержания биоматериалов биокомпонентов в твердых, жидких и газообразных образцах с использованием радиоуглеродного анализа)
[13]	ASTM E1019	Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Fusion Techniques (Стандартные методы определения содержания углерода, серы, азота и кислорода в стальных, железных, никелевых и кобальтовых сплавах с помощью различных методик сжигания и плавки в инертном газе)
[14]	EN 13137	Characterization of waste — Determination of total organic carbon (TOC) in waste,sludges and sediments) [Характеристики отходов. Определение содержания общего органического углерода (TOC) в отходах, шламе и отложениях]

[1] Действует ГОСТ 147—2013 (ISO 1928:2009) «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания».

[2] Действует ГОСТ 31957—2012 «Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов».

[3] Действует ГОСТ Р ИСО 13833—2016 «Выбросы стационарных источников. Определение соотношения содержания диоксида углерода, выделенного биомассой (биогенного) и образовавшегося при обработке полезных ископаемых. Отбор проб и определение по радиоактивному изотопу углерода».

[4] Действует ГОСТ Р 53355—2018 (ИСО 17247:2013) «Топливо твердое минеральное. Элементный анализ».

[15] DIN 51637 Determination of the bio-based hydrocarbon content in diesel fuels and middle distillates using liquid scintillation method (Жидкие нефтепродукты. Определение содержания углеводородов на биологической основе в дизельном топливе и средних дистиллятах методом жидкостной сцинтилляции)

[16] Bayliss A., McCormac G., van der, Plicht H An illustrated guide to measuring radiocarbon from archeological samples. Physics education 39-(2), pp. 18

[17] Funabashi M., Ninomiya F., Kunioka M., Ohara K., Biomass Carbon Ratio of Biomass Chemicals Measured by Accelerator Mass Spectrometry. Bull. Chem. Soc. Japan, 82(12), 1538 1547(2009). Open access; gost.e-ecolog.ru journal.csj.jp/doi/pdf/10.1246/ bcsj.82.1538

[18] Gupta S.K., Polach H.A., Radiocarbon Dating Practices at A.N.U., HandBook, Radiocarbon Laboratory, Research School of Pacific Studies, ANU, Canberra, 1985

[19] Kromer B., Münnich K.O., CO_2 gas proportional counting in Radiocarbon dating—review and perspective. In: Radiocarbon after four decades (Taylor R.E., Long A., Kra R.S., eds.). Springer, New York, pp. 184—97

[20] L'Annunziata M.F., Handbook of Radioactivity Analysis. Academic press, Oxford, 2003

[21] Levin I., Kromer B., The tropospheric $^{14}CO_2$ level in mid-latitudes of the northern hemisphere (1959—2003). Radiocarbon. 2004, 46 pp. 1261—1272

[22] Lewis C.W., Klouda G.A., Ellenson W.D., Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime PM-2.5 ambient aerosol in Nashville, TN. Atmos. Environ. 2004, 38 pp. 6053—6061

[23] Onishi T., Ninomiya F., Kunioka M., Funabashi M., Ohara K., Biomass Carbon Ratio of Polymer Composites Included Biomass or Petroleum Origin Resources. Polym. Degrad. Stabil. 2010, 95 (8) pp. 1276—1283

[24] Szidat S., Jenk T.M, Synal H.A, Kalberer M, Wacker L, Hajdas I, Kasper-Giebl A, Baltensperger U, Contributions of fossil fuel, biomass burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zürich as traced by 14C. J. Geophys. Res. 2006, 111D07206. DOI:10.1029/2005JD006590

[25] Tauw, Feasibility Study of three determination methods for the determination of the biomass content in solid recovered fuels (Haalbaarheidsonderzoek naar drie bepalingsmethoden voor het aandeel biomassa in secundaire brandstoffen), R002 3959813EAD D01-D, 2002

[26] van der Plicht J., Wijma S., Aerts A.T., Pertuisot M.H., Meijer H.A.J., Status report: The Groningen AMS facility, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2000, 172 pp. 58—65

[27] Biomass database Phyllis, https:// gost.e-ecolog.ru

[28] EN 15400 Solid recovered fuels — Determination of calorific value (Топлива твердые регенерированные. Методы определения теплотворности)

УДК 678:691.175:006.354 ОКС 83.080.01

Ключевые слова: пластмассы, содержание биокомпонентов, определение углерода на биологической основе

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 23.09.2022. Подписано в печать 10.10.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,77.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru