ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 70888— 2023/ ISO/TS 20593:2017

АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ

Определение массовой концентрации частиц износа шин и дорожного покрытия (TRWP). Метод газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с предварительным пиролизом

(ISO/TS 20593:2017, IDT)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2023

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха» (АО «НИИ Атмосфера») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии документа, указанного в пункте 4

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

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 августа 2023 г. № 754-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному документу ISO/TS 20593:2017 «Атмосферный воздух. Определение массовой концентрации частиц износа шин и дорожного покрытия (TRWP). Метод газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с предварительным пиролизом» [ISO/TS 20593:2017 «Ambient air — Determination of the mass concentration of tire and road wear particles (TRWP) — Pyrolysis-GC-MS method», IDT].

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

*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, 2017
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2023

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 и определения 2
4 Единицы измерения и сокращения 3
4.1 Единицы измерения (ИСО 4226) 3
4.2 Сокращения 3
5 Основные принципы 3
6 Реагенты 4
7 Оборудование 4
7.1 Отбор проб воздуха. Оборудование и расходные материалы 4
7.2 Подготовка фильтров 5
7.3 Оборудование для анализа 5
7.4 Расходные материалы 5
8 Диапазон измерений 5
9 Предел обнаружения 5
10 Аналитическая процедура 6
10.1 Общие положения 6
10.2 Отбор проб 6
10.3 Подготовка дейтерированного внутреннего стандарта 6
10.4 Определение калибровочной характеристики 7
10.5 Подготовка проб 8
10.6 Пиролиз проб 8
10.7 Примеры измерений 8
11 Анализ 9
11.1 Общие положения 9
11.2 Общая концентрация $PM_{2,5}$ и PM_{10} 9
11.3 Предел обнаружения TRWP 9
11.4 Количество эластомера шин в пробе 9
11.5 Концентрация TRWP в воздухе 9
11.6 Массовая концентрация TRWP 9
12 Эксплуатационные характеристики 10
12.1 Общие положения 10
12.2 Особые рабочие характеристики 10
12.3 Предел обнаружения метода 10
13 Протокол испытаний 10
Приложение А (справочное) Определение калибровочных характеристик и приготовление стандартных растворов 11
Приложение В (справочное) Пиролизер по точке Кюри 12
Приложение С (справочное) Представительные калибровочные характеристики и пирограммы 13
Приложение D (справочное) Расчет пределов обнаружения TRWP 20
Приложение Е (справочное) Расчет результатов с использованием димерных маркеров 21
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам 23
Библиография 24

Введение

Частицы от износа шин и дорожного покрытия (tyre and road wear particles — TRWP) образуются в результате истирания протектора шин и дорожного покрытия и последующего выброса частиц в окружающую среду. TRWP состоит из частиц протектора шин с включениями материала дорожного покрытия [3]. TRWP, содержащие $PM_{2,5}$ или PM_{10}, количественно определяют с помощью пиролизной газовой хроматографии-масс-спектрометрии отобранной пробы. Масса может быть выражена через массу каучукового эластомера, протектора шины или TRWP. Предложенный метод используют для измерения концентрации переносимых по воздуху TRWP во фракции PM_{10}, в частности в географически разделенных регионах [4]. Аналогичным методом [5] определена концентрация TRWP в почве и отложениях.

В процессе пиролиза пробы из TRWP образуются специфические фрагменты эластомеров (маркеров). Химические маркеры состоят из характерных пиролизных димерных фрагментов эластомеров протектора шин легковых и грузовых автомобилей на основе бутадиенового, стирол-бутадиенового или изопренового каучуков. Фрагменты эластомера, образующиеся в результате пиролиза пробы, впоследствии разделяют с помощью газовой хроматографии и идентифицируют с помощью масс-спектроскопии. Массовую концентрацию TRWP рассчитывают на основе среднерыночных норм использования эластомера в шине и предварительной характеристики содержания минералов в TRWP. Специфичность каучукового эластомера достигается путем количественного определения фрагментов димерного эластомера, состоящего из двух мономерных звеньев [6], [7]. Повторяемость достигается за счет использования дейтерированного внутреннего стандарта с полимерной структурой, аналогичной эластомерам автомобильной шины. Внутренний стандарт корректирует переменное извлечение аналита, вызванное размером пробы, эффектами матрицы и временными изменениями отклика прибора. Этот метод подходит для мониторинга изменений концентраций TRWP в атмосферном воздухе в течение заданного времени усреднения.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ

Определение массовой концентрации частиц износа шин и дорожного покрытия (TRWP). Метод газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с предварительным пиролизом

Ambient air. Determination of the mass concentration of tire and road wear particles (TRWP). Pyrolysis-GC-MS method

Дата введения — 2024—01—01

1 Область применения

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ 1 — Измерения, приведенные в настоящем стандарте, должны выполняться квалифицированным персоналом, обученным и сертифицированным для работы с подобными методиками. Стандарт не содержит исчерпывающий перечень мер техники безопасности. Пользователь несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны здоровья, а также за обеспечение соответствия любым национальным нормативным требованиям.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ 2 — Процедуры, указанные в настоящем стандарте, могут включать использование или образование веществ или образование отходов, которые могут представлять опасность для окружающей среды. При выполнении процедур, указанных в настоящем стандарте, следует соблюдать правила по безопасному обращению и утилизации отходов.

Настоящий стандарт устанавливает метод определения массовой концентрации в воздухе (мкг/м^3) и массовой доли (% и мкг/г) частиц износа шин и дорожного покрытия (TRWP) в пробах твердых частиц, отобранных из атмосферного воздуха.

Настоящий стандарт определяет принципы отбора проб воздуха, получения фрагментов после пиролиза из пробы и количественного определения фрагментов эластомера. Количественную массу эластомера используют для расчета доли частиц износа шины в твердых частицах и их концентрации в воздухе. Эти величины выражают на основе TRWP, которые включают в себя массу протектора шины и массу отложений дорожного износа, а также могут быть выражены на основе эластомера резины или протектора шины.

Отбор проб воздуха осуществляется на фильтры из кварцевого волокна, улавливающие частицы в диапазоне $PM_{2,5}$ или PM_{10}. Этот метод подходит для определения TRWP в замкнутом пространстве (туннеле) или на открытом воздухе.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

ISO 4225, Air quality — General aspects — Vocabulary (Качество воздуха. Общие аспекты. Словарь)

ISO 7708:1995, Air quality — Particle size fraction definitions for health-related sampling (Качество воздуха. Определение фракций по крупности частиц для отбора проб в целях охраны здоровья)

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями.

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

- Электропедия МЭК: доступна на gost.e-ecolog.ru ;
- платформа онлайн-просмотра ИСО: доступна на gost.e-ecolog.ru .

3.1 **атмосферный воздух** (ambient air): Воздух за пределами помещений, с которым могут контактировать люди, животные, растения и материалы.

3.2 **время усреднения** (averaging time): Интервал времени, в течение которого показатель качества воздуха выражается как среднее.

3.3 **непрерывный отбор проб** (continuous sampling): Отбор проб без перерывов, в течение измерений или в течение определенного времени.

3.4 **дейтерированное соединение** (deuterated compound): Соединение, молекула которого содержит по крайней мере один атом *дейтерия* (3.5).

3.5 **дейтерий** (deuterium): Стабильный изотоп водорода, ядро которого состоит из одного протона и одного нейтрона.

3.6 **внутренний стандарт** (internal standard): Чистый аналит, внесенный в пробу в известном количестве с целью определения относительного содержания других аналитов, которые являются компонентами анализируемой пробы.

3.7 **период измерения** (measurement period): Интервал времени между первым и последним измерениями в серии.

3.8 **мониторинг** (monitoring): Измерения для отслеживания изменений в течение определенного периода времени.

3.9 **естественная фоновая концентрация** (natural background concentration): Концентрация данного вещества в воздушной массе, в которой антропогенные выбросы незначительны.

3.10 **аэродинамический диаметр (частицы)** (particle aerodynamic diameter): Диаметр сферической частицы плотностью 1 г/см^3, имеющей такую же скорость осаждения за счет гравитации в условиях спокойного воздуха, что и рассматриваемая частица, при преобладающих значениях температуры, давления и относительной влажности.

3.11 **частица** (particle): Дискретный объект вещества малого размера в твердом или жидком состоянии, который обладает физическими (масса, объем, плотность) и химическими свойствами.

3.12 **твердые частицы диаметром 2,5 мкм;** $PM_{2,5}$ (particulate matter — 2,5 μm, $PM_{2,5}$): Взвешенные в воздухе твердые *частицы* (3.11), проходящие через входное отверстие селективного размера с отсечкой эффективности 50 % при *аэродинамическом диаметре частиц* (3.10) 2,5 мкм.

Примечание — Подробная информация приведена в ИСО 7708:1995, раздел 6.

3.13 **твердые частицы диметром 10 мкм;** PM_{10} (particulate matter — 10 μm, PM_{10}): Взвешенные в воздухе твердые *частицы* (3.11), проходящие через входное отверстие селективного размера с отсечкой эффективности 50 % при *аэродинамическом диаметре частиц* (3.10) 10 мкм.

Примечание — Подробная информация приведена в ИСО 7708:1995, раздел 7.

3.14 **пиролиз** (pyrolysis analysis): Разложение органических полимерных молекул на характерные фрагменты, определяемые количественно методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

Примечание — Принцип разложения пробы заключается в воздействии тепловой энергии на пробу, инкапсулированную в пиролизер, при отсутствии кислорода. Вторичные реакции сводятся к минимуму за счет быстрого нагрева пиролизера до заданной температуры.

3.15 **время отбора проб** (sampling time): Время, за которое происходит отбор проб.

3.16 **частицы износа шин и дорожного покрытия;** TRWP (tyre and road wear particles, TRWP): Дискретная масса продолговатых *частиц* (3.11), образующихся на границе трения между протектором шины и поверхностью проезжей части в течение срока службы шины.

Примечание — Частицы состоят из протектора шин, обогащенного минеральными отложениями с поверхности проезжей части.

3.17 **торакальная фракция** (thoracic convention): Массовая доля вдыхаемых *частиц* (3.11), проникающих за пределы гортани.

3.18 **респирабельная фракция** (respirable convention): Массовая доля вдыхаемых частиц, проникающих в нижние дыхательные пути.

4 Единицы измерения и сокращения

4.1 Единицы измерения (ИСО 4226)

мкг — микрограмм (10^{-6} грамм);
см — сантиметр (10^{-2} метра);
$м^3$ — кубический метр;
$см^2$ — квадратный сантиметр;
мкг/$м^3$ — микрограмм на кубический метр.

4.2 Сокращения

ГХ-МС — газовая хроматография-масс-спектрометрия;
BdD — винилциклогексен (димер бутадиена);
d-BdD — дейтерированный винилциклогексен;
d-IpD — димер дейтерированного изопрена;
d-PI — дейтерированный полиизопрен;
d-PB — дейтерированный полибутадиен;
BR — бутадиеновый каучук;
IPD — дипентен (димер изопрена);
IR — изопреновый каучук;
LOD — предел обнаружения;
LOQ — предел количественного определения;
PM — твердые частицы;
$PM_{2,5}$ — взвешенные в воздухе частицы с аэродинамическим диаметром менее 2,5 мкм;
PM_{10} — взвешенные в воздухе частицы в воздухе с аэродинамическим диаметром менее 10 мкм;
NR — натуральный каучук;
SBR — бутадиен-стирольный каучук;
TRWP — частицы износа шин и дорожного покрытия.

5 Основные принципы

Химический состав протектора шин определяют количественно с помощью метода ГХ-МС с предварительным пиролизом с использованием внутренней стандартной калибровки и площади пика характерных фрагментных ионов, соответствующих димерам исходного эластомера. Продукты термического разложения сшитого натурального каучука (NR), бутадиен-стирольного каучука (SBR) и бутадиенового каучука (BR) зависят от количества эластомеров в пробе. При пиролизе SBR получают бутадиен, винилциклогексен (димер бутадиена) и стирол, в то время как BR образует только мономер бутадиена и винилциклогексен. NR связан с мономером изопрена и дипентеном (димером изопрена). Фрагменты димера хорошо характеризуют материал шин, тогда как источниками мономерных маркеров являются как антропогенные, так и природные органические вещества [6]. Следовательно, мономерные маркерные соединения пиролиза подвержены влиянию внешних источников, не связанных с TRWP, и не подходят для количественного определения массы или доли TRWP в воздухе. Одним из хорошо известных примеров является стирол, который образуется в результате пиролиза как SBR, так и частиц выхлопных газов дизельного топлива [8]. Эластомеры шин и димеры фрагментов пиролиза, используемые для количественного определения TRWP, показаны на рисунке 1.

Процедура основана на применении внутренних стандартов дейтерированного эластомера для повышения точности измеренной концентрации TRWP. Внутренний стандарт представляет собой химическое соединение, которое почти идентично целевому аналиту, но имеет достаточные различия в массе или функциональных группах, чтобы его можно было отличить аналитическим методом. Внутренний

стандарт используют для корректировки эффектов матрицы, которые влияют на пиролиз эластомера и извлечение фрагментов. Эту коррекцию осуществляют путем сравнения отклика прибора для внутреннего стандарта известного количества с откликом прибора для целевых аналитов. Внутренний стандарт также учитывает изменения в состоянии источника ионов масс-спектрометра и колебания расхода газа-носителя. Внутренними стандартами являются дейтерированный полиизопрен (d-PI) и дейтерированный полибутадиен (d-PB), которые представляют собой эластомеры, меченные стабильным тяжелым изотопом водорода — дейтерием. Продукты термического разложения d-PI и d-PB методом пиролиза-ГХ-МС различают на основе времени удерживания и отношения массы к заряду (m/z) по маркерам дипентена и винилциклогексена, связанным с NR и SBR/BR, соответственно.

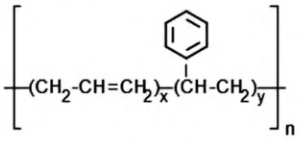
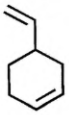
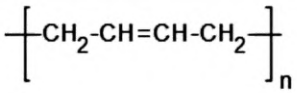
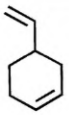
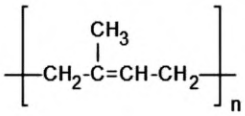
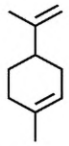
Формула эластомера	Димер
 SBR	 Винилциклогексен
 BR	 Винилциклогексен
 NR	 Дипентен

Рисунок 1 — Продукты пиролиза протектора шин

6 Реагенты

Для обеспечения данного метода требуются следующие реагенты квалификации «чистый для анализа».

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Следует использовать реагенты в соответствии с соответствующими правилами охраны труда и техники безопасности.

6.1 Хлороформ, ч. д. а.

6.2 Гелий, чистота 99,9995 %.

7 Оборудование

7.1 Отбор проб воздуха. Оборудование и расходные материалы

7.1.1 Фильтр из кварцевого волокна

Используют фильтры из кварцевого волокна диаметром 47 мм. Фильтры должны располагаться в устройстве для отбора проб ровно, оставаясь неповрежденными во время обращения. Выбранный фильтр должен быть совместим с устройством для отбора проб твердых частиц окружающего воздуха. Фильтры из кварцевого волокна хрупкие, с ними следует обращаться осторожно.

В основном подготовка фильтра не требуется, однако должно быть подтверждено отсутствие загрязнения в соответствии с 7.2.

7.2 Подготовка фильтров

При подготовке фильтров, выбранных для последующего отбора проб, проводят анализ холостых проб методом ГХ-МС. Для каждой партии фильтров для отбора проб следует выделять один или несколько образцов в качестве холостых проб для анализа на загрязнение.

7.2.1 Гравиметрический метод определения массы частиц

Пробы должны быть подготовлены для гравиметрического определения частиц в среде, свободной от загрязнения эластомерами и твердыми частицами. Предварительно необходимо получить приемлемые результаты анализа холостого фильтра. При определении частиц $PM_{2,5}$ или PM_{10} фильтры с пробой предварительно следует кондиционировать.

7.2.2 Пиролиз пробы

Пробы должны быть подготовлены для пиролиза в незагрязненном помещении. Предварительно необходимо получить приемлемые результаты анализа холостого фильтра.

7.3 Оборудование для анализа

7.3.1 Общие положения

Перед анализом общую массу собранных на фильтре частиц определяют гравиметрическим методом. Далее проба, отобранная на фильтр, подвергается химическому анализу методом ГХ-МС с пиролизом.

7.3.2 Для определения общей массы, собранной на фильтре из кварцевого волокна, используют аналитические весы. Измерения следует проводить в среде с контролируемыми температурой и влажностью. Весы необходимо обслуживать, калибровать и поверять в соответствии с рекомендациями производителя.

7.3.3 Параметры работы пиролизера: температура 670 °С, время пиролиза 5 с, время индукции 0,2 с. Держатель пробы подбирают в соответствии с рекомендациями производителя. Примеры пиролизных систем приведены в ИСО 7270-1 и включают в себя пиролизер из микропечи с кварцевой трубкой и пиролизер с платиновой нитью с держателями. Пример пиролизера по точке Кюри приведен в приложении В.

7.3.4 Для анализа используют газовый хроматограф/масс-спектрометр, применяемый в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Для разделения продуктов пиролиза следует использовать метод ГХ-МС: газ-носитель: гелий, аргон или азот; капиллярная колонка (30 м × 0,25 мм × 1 мкм); неподвижная фаза — DB-5MS; режим анализа: начальная температура 50 °С (5 мин), программирование температуры 25 °С/мин до 300 °С. Масс-спектрометр: сканирование в диапазоне m/z от 35 до 500 и настройка перфтортрибутиламина: m/z = 69, 212 и 502 в соответствии с инструкциями по эксплуатации.

7.4 Расходные материалы

7.4.1 Используют держатели пробы, имеющиеся в комплекте пиролизера и работающие при заданной температуре 670 °С с допуском ±0,1 °С. Пример держателя пробы приведен в приложении В.

8 Диапазон измерений

Номинальная площадь поверхности 47-миллиметрового фильтра из кварцевого волокна составляет 11,94 $см^2$, из которых анализируется фракция примерно 3,98 $см^2$, позволяющая провести множественные измерения после деструктивного пиролиза пробы. Приблизительный диапазон масс эластомеров SBR/BR и NR, определяемых на фильтре площадью 3,98 $см^2$ в выбранных условиях анализа, составляет от 0,1 до 25 мкг и от 0,03 до 12 мкг соответственно. Предполагая, что общий объем воздуха составляет 24 $м^3$, этот диапазон масс соответствует диапазону концентраций TRWP в окружающем воздухе примерно от 0,06 до 13 $мкг/м^3$. Предполагая, что общая концентрация $PM_{2,5}$ или PM_{10} составляет 20 $мкг/м^3$, диапазон измерения массовой доли TRWP к PM составляет от 0,3 % до 50 %.

9 Предел обнаружения

Предел обнаружения TRWP (LOD) зависит от объема воздуха, прошедшего через фильтр, и общего количества отобранной пробы. На практике ограничения по отбору проб и производительность установки пиролиза определяют самый низкий достижимый предел обнаружения. Для номинальных усло-

вий 24 $м^3$ воздуха, площади анализа фильтра 3,98 $см^3$ и общей концентрации $PM_{2,5}$ или PM_{10} 20 $мкг/м^3$ предел обнаружения составляет приблизительно 0,06 $мкг/м^3$.

Для тех же номинальных условий минимальная обнаруживаемая массовая доля TRWP для $PM_{2,5}$ или PM_{10} составляет 0,3 %.

LOD можно снизить, анализируя увеличенную долю всего фильтра пробы или пропуская через фильтр больший объем воздуха. Анализ увеличенной площади поверхности фильтра может потребовать использования пиролиза с предварительным улавливанием частиц в криогенные ловушки с одновременным концентрированием. Значения LOD примерно 0,02 $мкг/м^3$ и минимальная массовая доля TRWP 0,1 % $PM_{2,5}$ или PM_{10} могут быть достигнуты путем анализа всего фильтра. Однако более низкий предел обнаружения требует разрушения всего фильтра при пиролизе, что исключает возможность повторного анализа пробы.

Предел обнаружения TRWP должен быть определен как часть задачи по выборочному контролю до отбора проб. В плане отбора проб должны быть указаны исходные и лабораторные условия, достаточные для обеспечения того, чтобы предел обнаружения удовлетворял целям и задачам процедуры отбора проб. Предел обнаружения для конкретного образца должен быть рассчитан на основе условий анализа. Расчеты предела обнаружения указаны в 11.3.

10 Аналитическая процедура

10.1 Общие положения

В методике используют фильтры из кварцевого волокна диаметром 47 мм, подходящие для определения $PM_{2,5}$ или PM_{10}, через которые проходит известный объем воздуха. Процедура отбора проб и пиролиза-ГХ-МС состоит из шести этапов:

a) отбор проб на фильтр;
b) приготовление внутреннего стандарта на основе дейтерированного соединения;
c) построение калибровочной характеристики;
d) подготовка проб;
e) пиролиз пробы;
f) определение димера методом ГХ-МС.

10.2 Отбор проб

Отбор проб твердых частиц из окружающего воздуха следует проводить в соответствии с установленными национальными стандартами по отбору проб $PM_{2,5}$ или PM_{10}. Выбранный эталонный метод должен реализовываться для определения $PM_{2,5}$ или PM_{10} торакальной и респирабельной фракций с высоким разрешением в соответствии с ИСО 7708. Примеры подходящих методов для измерения $PM_{2,5}$ и PM_{10} приведены в [9] и [10], а также в ЕН 12341 [11].

Пробу взвешенных в воздухе твердых частиц отбирают из окружающего воздуха на фильтры из кварцевого волокна. Выбранная процедура должна состоять из отбора проб в течение определенного времени и периода измерения. Материал фильтра должен быть термически стабилен и инертен в отношении определяемых соединений. Фильтр из кварцевого волокна выдерживают в соответствии с указанным эталонным методом в течение не менее 48 ч при комнатной температуре и постоянной влажности для надежного определения количества PM_{10} и $PM_{2,5}$.

С фильтрами из кварцевого волокна следует обращаться осторожно, чтобы предотвратить их разрушение перед пиролизом.

10.3 Подготовка дейтерированного внутреннего стандарта

Перед анализом должны быть получены дейтерированные стандарты d-PI (1,4-d8) и d-PB (1,4-d6) известной чистоты (см. таблицу 1). Чистота стандартов должна быть достаточно высокой, чтобы исключить мешающее влияние на значение концентрации пробы TRWP на уровне или выше предела обнаружения или предела определения указанного метода анализа.

Методика приготовления исходного внутреннего стандартного раствора приведена в приложении А. Для приготовления исходных растворов взвешивают d-PI или d-PB и помещают в градуированную колбу. Далее заливают до двух третей от общего объема хлороформом и оставляют на ночь для

полного растворения. Непосредственно перед анализом следует добавить хлороформ до метки. Исходные эластомеры следует растворять в хлороформе за день до анализа, чтобы обеспечить достаточное время для растворения.

Таблица 1 — Эластомеры, маркеры и внутренние стандарты для ГХ-МС

Характерный признак	Эластомеры в составе шин	
	NR	SBR, BR
Характерный продукт (маркер) пиролиза	Дипентен	Винилциклогексен
Время удерживания маркера пиролиза[a], мин	9,7	7,7
Мишень *m/z* маркера	68	54
Диагностический *m/z* маркера	136	108
Внутренний стандарт	d-PI (1,4-d8)	d-PB (1,4-d6)
Мишень *m/z* внутреннего стандарта	76	60
Калибровочный эластомер	IR	SBR1500
Калибровочные точки[b], мкг	1; 2; 4; 8; 12	1; 2; 5; 10; 25

[a] Время удерживания является приблизительным и может отличаться от представленных значений.
[b] Допускается использовать альтернативные точки калибровки.

10.4 Определение калибровочной характеристики

10.4.1 Стандартные растворы

Для определения калибровочных характеристик должны быть приготовлены исходные растворы чистых эластомеров в хлороформе, включая синтетический изопреновый каучук (IR) и SBR. Способ приготовления исходного раствора внутреннего стандарта, который следует использовать, указан в приложении А. Для приготовления исходных растворов взвешивают чистый изопреновый каучук или бутадиен-стирольный каучук и помещают в мерную колбу. Далее заливают до двух третей от общего объема хлороформом и оставляют на ночь для полного растворения. Непосредственно перед анализом следует добавить хлороформ до метки. Раствор хлороформа добавляют в держатель пробы с помощью микропипетки и выпаривают досуха при комнатной температуре в течение 30 мин. Определяют стабильность раствора внутреннего стандарта по наличию или отсутствию осадка.

10.4.2 Калибровочные характеристики

Калибровка внутреннего стандарта должна быть проведена с помощью регрессии методом наименьших квадратов с квадратичной аппроксимацией в соответствии с условиями прибора, описанными в 7.3. Для построения калибровочной характеристики используют синтетический IR. SBR1500 используют в качестве заменителя резины протектора SBR/BR. Масса анализируемого эластомера для калибровочных проб составляет от 1 до 12 мкг для IR и от 1 до 25 мкг для SBR1500 (см. таблицу 1). Также могут быть использованы альтернативные точки калибровки. Нижний предел калибровочной характеристики должен быть равен пределу количественного определения (LOQ). Отношение сигнал/шум прибора (S/N) должно быть равно трем для LOD и более или равно пяти для LOQ.

Калибровочные характеристики при использовании внутреннего стандарта определяют путем построения отношения площади пика к отклику. Коэффициент отклика представляет собой отношение интегральной площади пика молекулярного маркера к интегральной площади пика внутреннего стандарта. Калибровочный коэффициент представляет собой отношение массы калибровочного стандарта к добавленной массе внутреннего стандарта.

Критерием приемлемости калибровочных характеристик является коэффициент детерминации (R^2) более или равный 0,99. Для количественного определения площадей пиков дейтерированных внутренних стандартов и молекулярных маркерных соединений следует использовать программное обеспечение прибора. Площади пиков должны быть проверены с целью контроля качества индивидуальными веществами. Срок использования калибровочных растворов — 6 мес со дня их приготовления. Значения калибровочных характеристик следует контролировать путем сравнения с начальной кали-

бровкой. Критерием приемлемости для калибровочных характеристик должен быть процентный дрейф менее 20 % до и после каждой серии анализов с использованием формулы (1):

$$d = (m_c - m_t)/m_t \cdot 100, \quad (1)$$

где d — дрейф, %;

m_c — теоретическая масса калибровочного проверочного стандарта;

m_t — измеренная масса эталона калибровки.

Свежие растворы для калибровочных характеристик должны быть подготовлены перед каждой новой последовательностью анализа или если дрейф превышает 20 %.

Примеры калибровочных характеристик и пирограмм приведены в приложении С.

10.5 Подготовка проб

10.5.1 Кондиционирование фильтра

Перед началом испытаний проводят предварительное кондиционирование фильтра в течение 24 ч при комнатной температуре и постоянной относительной влажности $PM_{2,5}$ и PM_{10} до последующего взвешивания с помощью аналитических весов. Никакой дополнительной предварительной обработки фильтров для проб не требуется.

10.5.2 Общая концентрация $PM_{2,5}$ и PM_{10}

Суммарную концентрацию $PM_{2,5}$ или PM_{10} определяют в соответствии с установленным эталонным методом.

Должно быть зарегистрировано следующее:

a) идентификация эталонного метода определения $PM_{2,5}$ или PM_{10};

b) условия эталонного метода;

c) объем пробы воздуха из отчета, $м^3$;

d) предварительная масса фильтра, г;

e) масса фильтра с пробой, г;

f) масса PM, мг.

10.5.3 Подготовка фильтра

После определения общего содержания твердых частиц в выбранной точке готовят пробу с фильтра из кварцевого волокна путем вырезания ее из фильтра. Фракция фильтра, подготовленная для анализа, должна соответствовать соотношению разделения пиролизной и газовой колонок. Далее пробы помещают в держатель в установке пиролиза.

10.5.4 Добавление внутреннего стандарта

Внутренние стандарты d-PB и d-PI добавляют к пробе в тех же массовых количествах, что и при построении калибровочной характеристики. Масса добавки составляет 7,6 мкг d-PB и 10 мкг d-PI в растворе хлороформа для точек калибровки, показанных в приложении А. Раствор хлороформа добавляют к пробе с помощью микропипетки и выпаривают досуха при комнатной температуре в течение не менее 30 с.

10.6 Пиролиз проб

Держатель фильтра с пробой должен быть помещен в пиролизер. Оборудование для пиролиза и условия прибора описаны в 7.3.3. Техническое обслуживание оборудования следует проводить в соответствии с инструкциями производителя. Записи об анализах и техническом обслуживании оборудования следует хранить в журнале.

10.7 Примеры измерений

Количественно определяют с помощью ГХ-МС следующие продукты термического разложения эластомера шины и дейтерированного эластомера внутреннего стандарта:

a) дипентен (IpD) от NR;

b) винилциклогексен (BdD) из SBR и BR;

c) димер дейтерированного изопрена (d-IpD) из d-PI;

d) димер дейтерированного бутадиена (d-BdD) из d-PB.

Оборудование ГХ-МС и общие условия приведены в 7.3.4. Техническое обслуживание и настройку оборудования необходимо выполнять в соответствии с инструкциями производителя. Записи об ана-

лизах и техническом обслуживании оборудования следует хранить в журнале. Калибровочные характеристики должны быть проверены до и после каждой серии анализов. Соотношение массы и заряда продуктов термического разложения указано в таблице 1.

11 Анализ

11.1 Общие положения

Массу и концентрацию TRWP в PM определяют с помощью пирограмм ГХ-МС димерных фрагментов, IpD и BdD. Анализ пробы проводят с помощью расчетов, приведенных в 11.2—11.6, приложениях D и E:

a) общая концентрация $PM_{2,5}$ и PM_{10};
b) предел обнаружения TRWP;
c) количество эластомера шин в пробе;
d) концентрация TRWP в воздухе;
e) массовая доля TRWP в пробе.

11.2 Общая концентрация $PM_{2,5}$ и PM_{10}

Суммарную концентрацию $PM_{2,5}$ и PM_{10} в воздухе в единицах мкг/м^3 рассчитывают с использованием объема пробы воздуха (м^3) и массы PM (мг) в соответствии с выбранным эталонным методом.

11.3 Предел обнаружения TRWP

Предел обнаружения эластомера (мкг/фильтр) должен быть оценен на основании отношения сигнал/шум прибора и исследования предела обнаружения, как указано в 10.4.2 и 12.3. Предел обнаружения эластомера следует использовать для расчета минимальной обнаруживаемой концентрации TRWP в единицах мкг/м^3 и минимальной обнаруживаемой массовой доли TRWP в PM (%) или (мкг/г). Для расчета массовой доли или массовой концентрации TRWP в PM требуется расчетная средняя концентрация $PM_{2,5}$ и PM_{10}, указанная в 11.2. Формулы для расчета пределов обнаружения TRWP и пробы приведены в приложении D.

11.4 Количество эластомера шин в пробе

Массу эластомера в пробе относительно стандартов SBR1500 или IR следует рассчитать с помощью программного обеспечения прибора, используя калибровочную кривую и отношение отклика прибора для определяемого соединения. Для обеспечения качества площади пиков должны быть проверены с помощью индивидуальных соединений.

Массу эластомера шины, собранного на фильтре для пробы, первоначально выражают как SBR1500 и IR реперных образцов, используемых при построении калибровочной характеристики. Массу, выраженную как SBR1500, пересчитывают на основе эластомера шины как SBR/BR с использованием среднего содержания стирола в протекторе SBR/BR по сравнению с содержанием стирола в SBR1500. Массу, выраженную как массу эластомера IR, принимают за массу NR из эластомера шины. Формула и значения параметров для расчета количества эластомера шины SBR/BR в пробе (мкг) из определенной прибором массы эластомера, выраженной как IR и SBR1500, приведены в E.2.

11.5 Концентрация TRWP в воздухе

Чтобы выразить результат на основе TRWP, массу эластомера корректируют с учетом:

a) отношения доли SBR к BR;
b) состава минеральной композиции TRWP;
c) анализируемой доли фильтра.

Концентрацию TRWP в окружающем воздухе по фракциям $PM_{2,5}$ или PM_{10} рассчитывают в единицах мкг/м^3 с использованием формулы и значений параметров, приведенных в E.3.

11.6 Массовая концентрация TRWP

Масса TRWP в $PM_{2,5}$ и PM_{10} должна быть выражена в виде массовой доли (%) или (мкг/г) по формуле (E.3).

12 Эксплуатационные характеристики

12.1 Общие положения

Оборудование, используемое в приведенной процедуре, должно работать в соответствии с инструкциями производителя. Метод анализа должен сопровождаться непрерывным контролем качества. В программах контроля качества следует использовать стандартные образцы и холостые пробы.

12.2 Особые рабочие характеристики

Средняя точка калибровочной кривой должна быть проанализирована до и после каждой серии анализов, чтобы подтвердить извлечение в пределах от 80 % до 120 % известного количества добавленного эластомера. Диапазон восстановления матричных выбросов составляет от 80 % до 120 %. Когда восстановление выходит за пределы указанного диапазона, отклонение в процентах превышает 20 %, выполняют корректирующие действия, направляют прибор на техническое обслуживание с последующим построением новой калибровочной кривой.

12.3 Предел обнаружения метода

По условиям настоящего стандарта предел обнаружения метода для SBR1500 и IR составляет 0,1 и 0,03 мкг соответственно. Как описано в разделе 9, предел обнаружения концентрации TRWP зависит от объема воздуха, прошедшего через фильтр, а предел обнаружения массовой доли TRWP до $PM_{2,5}$ зависит от концентрации PM в воздухе.

Предел обнаружения альтернативного метода для каучуковых эластомеров может быть установлен путем проведения исследования предела обнаружения метода. Отношение сигнал/шум прибора должно быть равно трем для LOD и более или равно пяти для LOQ.

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен включать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию заказчика;

c) идентификацию пробы;

d) дату и время отбора проб;

e) исполнителя, фамилию;

f) любую дополнительную процедуру, не указанную в настоящем стандарте;

g) оборудование и условия проведения испытаний;

h) перечень стандартных калибровочных растворов;

i) описание внутренних стандартных растворов;

j) описание точек калибровки IR;

k) описание точек калибровки SBR;

l) описание расчета концентрации TRWP;

m) результаты гравиметрического анализа $PM_{2,5}$ или PM_{10}, включая идентификатор пробы, массу фильтра до и после отбора, общую массу $PM_{2,5}$ или PM_{10} на фильтре, объем пробы воздуха и концентрацию $PM_{2,5}$ или PM_{10};

n) результаты определения концентрации TRWP в $PM_{2,5}$ или PM_{10} в воздухе в единицах измерения (мкг/м^3, % и мкг/г);

o) массу эластомеров, обнаруженных в пробах, и другие данные контроля качества;

p) подтверждающие данные, включая калибровочные характеристики и хроматограммы ГХ-МС.

Протокол испытаний может содержать следующую необязательную дополнительную информацию:

1) результаты испытаний по определению концентрации эластомера в $PM_{2,5}$ или PM_{10} в единицах концентрации (мкг/м^3) и массовой доли (% и мкг/г);

2) результаты испытаний по определению количественного содержания $PM_{2,5}$ или PM_{10} в протекторе шин в единицах измерения (мкг/м^3, % и мкг/г).

Приложение А
(справочное)

Определение калибровочных характеристик и приготовление стандартных растворов

А.1 Общие положения

Следует использовать следующие способы для приготовления стандартных калибровочных растворов и калибровочных характеристик.

А.2 Стандартные калибровочные растворы

Способ, приведенный в таблице А.1, следует использовать для исходных калибровочных растворов, приготовленных в 100 мл хлороформа.

Таблица А.1 — Стандартные калибровочные растворы

Стандартные калибровочные растворы	Масса эластомера на 100 мл хлороформа, мг	
	IR	SBR
A-1	10	—
A-2	100	—
B-1	—	10
B-2	—	100

А.3 Внутренние стандартные растворы

Способ, приведенный в таблице А.2, следует использовать для исходных растворов внутренних стандартов, приготовленных в 10 или 100 мл хлороформа.

Таблица А.2 — Исходные растворы внутреннего стандарта

Исходный раствор внутреннего стандарта	Объем хлороформа, мл	Масса эластомера, мг
d-PI	10	10
d-PB	100	76

А.4 Калибровочные точки для IR и SBR

Методику, приведенную в таблицах А.3 и А.4, следует использовать для исходных растворов внутреннего стандарта, приготовленных в 10 или 100 мл хлороформа.

Таблица А.3 — Калибровочные точки для IR

Калибровочные точки	Исходные растворы IR	Объем IR, добавляемый в держатель пробы, мкл	Объем d-PI, добавляемый в держатель пробы, мкл	Масса IR, мкг	Масса d-PI, мкг
IR-1	A-1	10	10	1	10
IR-2	A-1	20	10	2	10
IR-3	A-2	4	10	4	10
IR-4	A-2	8	10	8	10
IR-5	A-2	12	10	12	10

Таблица А.4 — Калибровочные точки для SBR

Калибровочные точки	Исходные растворы SBR	Объем SBR, добавляемый в держатель пробы, мкл	Объем d-PB, добавляемый в держатель пробы, мкл	Масса SBR, мкг	Масса d-PB, мкг
SBR-1	B-1	10	10	1	7,6
SBR-2	B-2	2	10	2	7,6
SBR-3	B-2	5	10	5	7,6
SBR-4	B-2	10	10	10	7,6
SBR-5	B-2	25	10	25	7,6

Приложение В
(справочное)

Пиролизер по точке Кюри

В.1 Общие положения

Ферромагнитная пирофольга с точкой Кюри представляет собой фольгу из металлического сплава, используемую для герметизации фильтра для проб. Она состоит из сплава, который быстро достигает воспроизводимую заданную температуру за счет потери магнитных свойств при индукционном нагреве.

Следующие условия являются представительными для пиролизеров по точке Кюри. Пиролизеры других типов, отвечающие условиям пиролиза, указанным в 7.3.3, также подходят для анализа.

В.2 Подготовка проб

Пирофольга шириной 9 мм с температурой индукционного нагрева 670 °С должна быть подготовлена для внесения пробы с помощью устройства для обжима фольги. В каждую пирофольгу должна быть внесена проба фильтра из кварцевого волокна площадью приблизительно 1,327 $см^2$. Внутренние стандарты d-PB и d-PI в хлороформе добавляют к пробе в тех же количествах, что и для калибровочной характеристики. Раствор хлороформа добавляют к пирофольге с помощью микропипетки и выпаривают досуха при комнатной температуре в течение 30 мин. Фольгу закрывают ручным прессом.

В.3 Применяемое оборудование

В.3.1 Применяют пиролизер по точке Кюри, работающий в условиях, указанных в 7.3.3. Расходуемую пирофольгу следует выбирать в соответствии с рекомендацией производителя. Пирофольга шириной 9 мм должна быть сложена с помощью приспособления для обжима фольги соответствующего размера.

В.3.2 Газовый хроматограф/масс-спектрометр, как указано в 7.3.4.

В.4 Процедура

Пробы помещают в ферромагнитную пирофольгу с точкой Кюри. После размещения пирофольгу складывают с помощью приспособления для обжима фольги и помещают в установку пиролиза. Далее частицы подвергают термическому разложению при 670 °С и времени индукционного нагрева менее 0,2 с, как указано в 7.3.3.

В.5 Точность

Исследование предела извлечения при использовании пиролизера по точке Кюри с эластомером BR или IR, введенным в эталонную матрицу из чистого кварцевого песка, показало приемлемое извлечение 106 % для маркера на основе димера бутадиена и 83 % для маркера на основе димера изопрена с относительными стандартными отклонениями 7 % и 13 % для BR и IR соответственно [5].

Приложение С
(справочное)

Представительные калибровочные характеристики и пирограммы

С.1 Общие положения

В этом приложении представлены представительные пирограммы и калибровочные характеристики для SBR1500 и IR с d-PI и d-PB, используемых в качестве внутреннего стандарта. Пирограммы представлены для средней точки калибровочной характеристики, подготовленной в соответствии с таблицей А.3 (IR-3) и таблицей А.4 (SBR-3). Масса калибровочного стандарта составляет 4 мкг для IR и 5 мкг для SBR1500. Масса дейтерированного внутреннего стандарта, добавленного к калибровочному стандарту, составляет 10 мкг p-PI и 7,6 мкг d-PB.

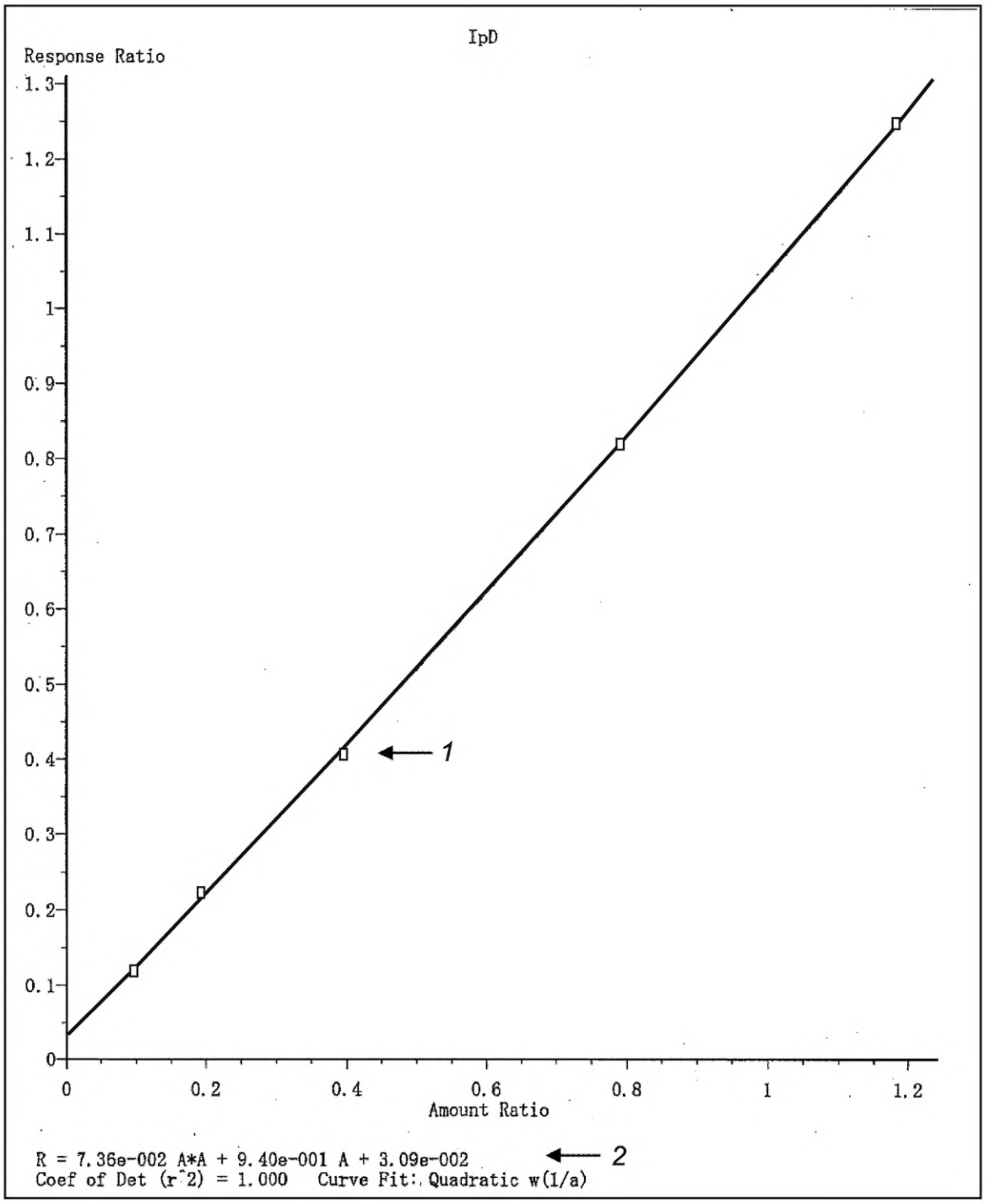
Представительные калибровочные характеристики и пирограммы для анализа воздуха приведены ниже для калибровочных стандартов IR и SBR1500.

С.2 Изопреновый каучук

Типичная калибровочная характеристика для IR (таблица А.3) приведена на рисунке С.1. Пирограмма для стандартного маркера калибровочной характеристики средней точки (IR-3; IpD) приведена на рисунке С.2 a), а пирограмма для соответствующего внутреннего стандартного маркера (IR-3; d-IpD) приведена на рисунке С.2 b). Соотношение количеств для IR-3 составляет (4,0 мкг IR)/(10 мкг p-PI) = 0,40. Коэффициент отклика для IR-3 (площадь пика 3 982 904 IpD)/(площадь пика 9 768 503 d-IpD) = 0,41.

С.3 Бутадиен-стирольный каучук

Типичная калибровочная характеристика для SBR1500 (таблица А.4) приведена на рисунке С.3. Пирограмма для стандартного маркера калибровочной характеристики средней точки (SBR-3; BdD) приведена на рисунке С.4 a), а пирограмма для соответствующего внутреннего стандартного маркера (SBR-3; d-BdD) приведена на рисунке С.4 b). Соотношение количеств для SBR-3 составляет (5 мкг SBR1500)/(7,6 мкг d-PB) 0,66. Коэффициент отклика для SBR-3 составляет (площадь пика 662 500 BdD)/(площадь пика 2 592 297 d-BdD) = 0,26.

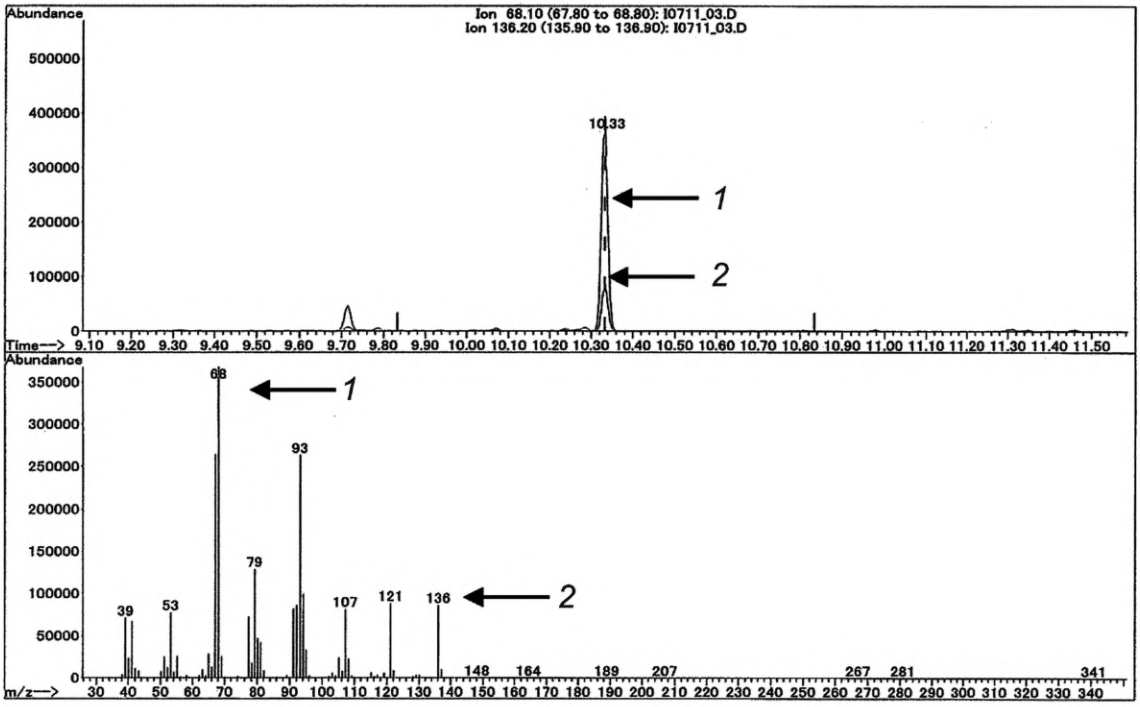


1 — средняя точка калибровочной характеристики (IR-3);
2 — регрессия и коэффициент детерминации

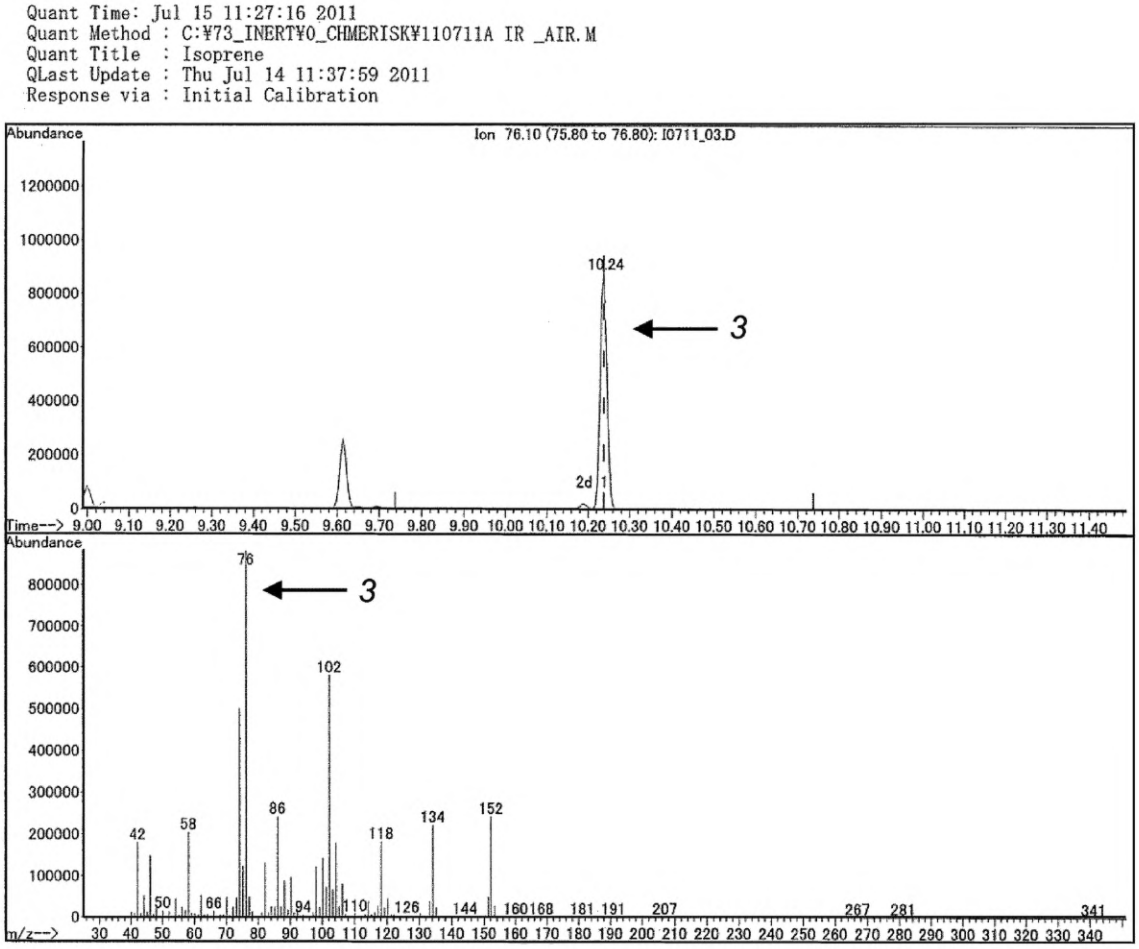
Рисунок С.1 — Пример калибровочной характеристики для IR

```
Sample    : STD-3
Misc      :
ALS Vial  : 1   Sample Multiplier: 1

Quant Time: Jul 15 11:27:16 2011
Quant Method : C:¥73_INERT¥0_CHMERISK¥110711A IR _AIR.M
Quant Title  : Isoprene
QLast Update : Thu Jul 14 11:37:59 2011
Response via : Initial Calibration
```



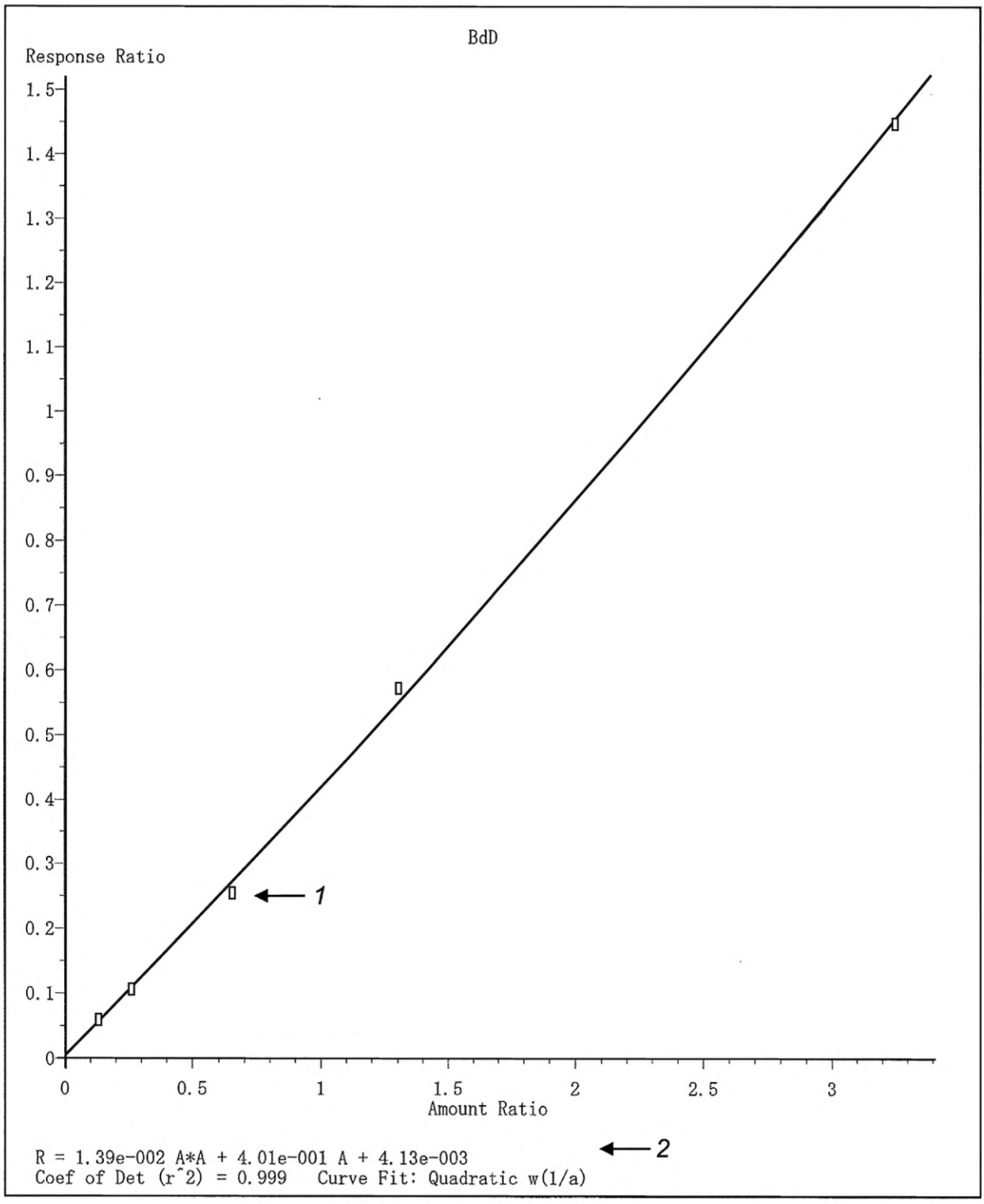
а) Пик IpD от калибровочного IR-стандарта



b) Пик d-IpD от внутреннего стандарта d-PI

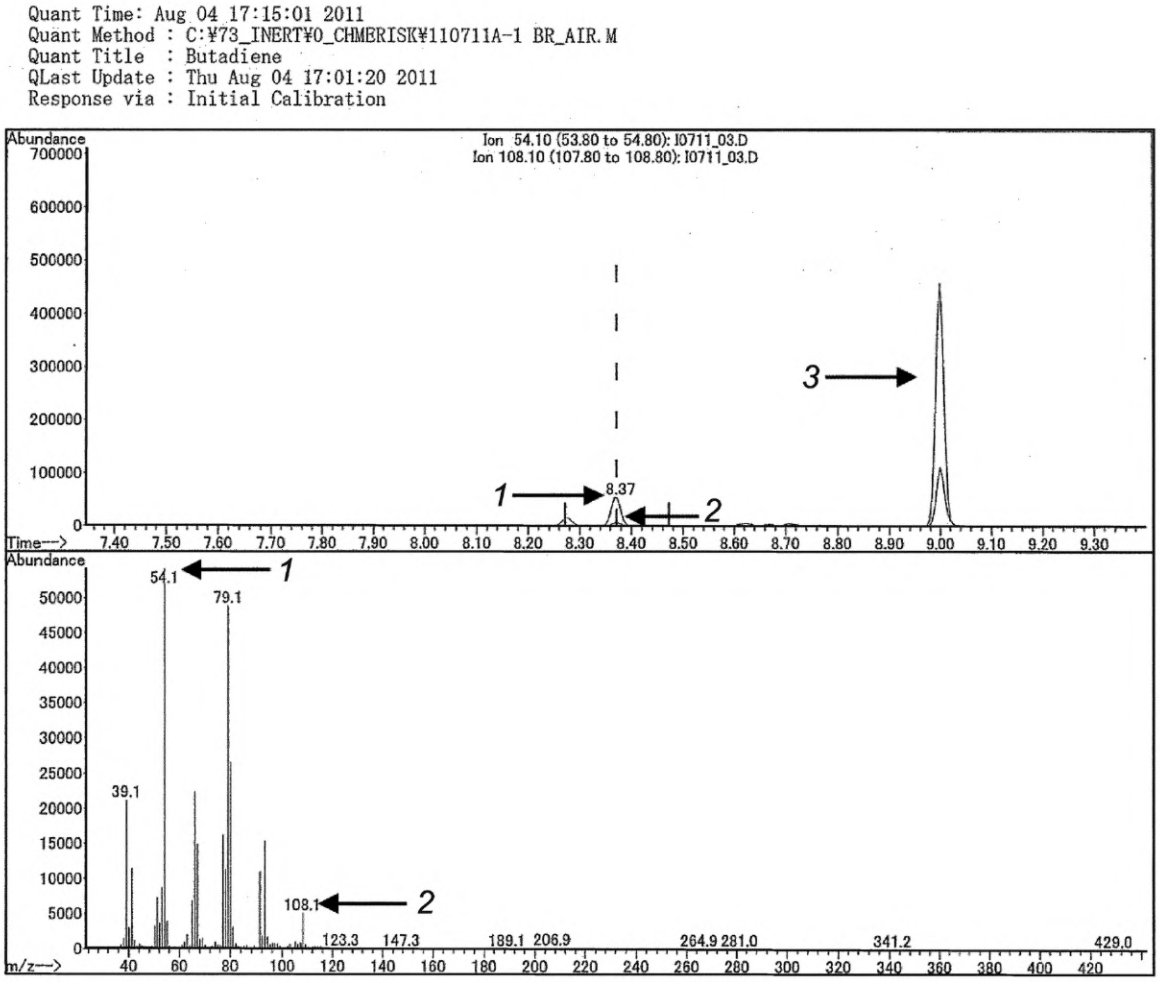
1 — первичный фрагмент IpD (отклик на площадь пика = 3 982 904; номинальный *m*/*z* = 68,1); *2* — вторичный фрагмент IpD (номинальный *m*/*z* = 136); *3* — первичный фрагмент d-IpD (отклик на площадь пика = 9 768 503; номинальный *m*/*z* = 76,1)

Рисунок С.2 — Пирограммы и масс-спектры для средней точки калибровочной IR-характеристики (IR-3)

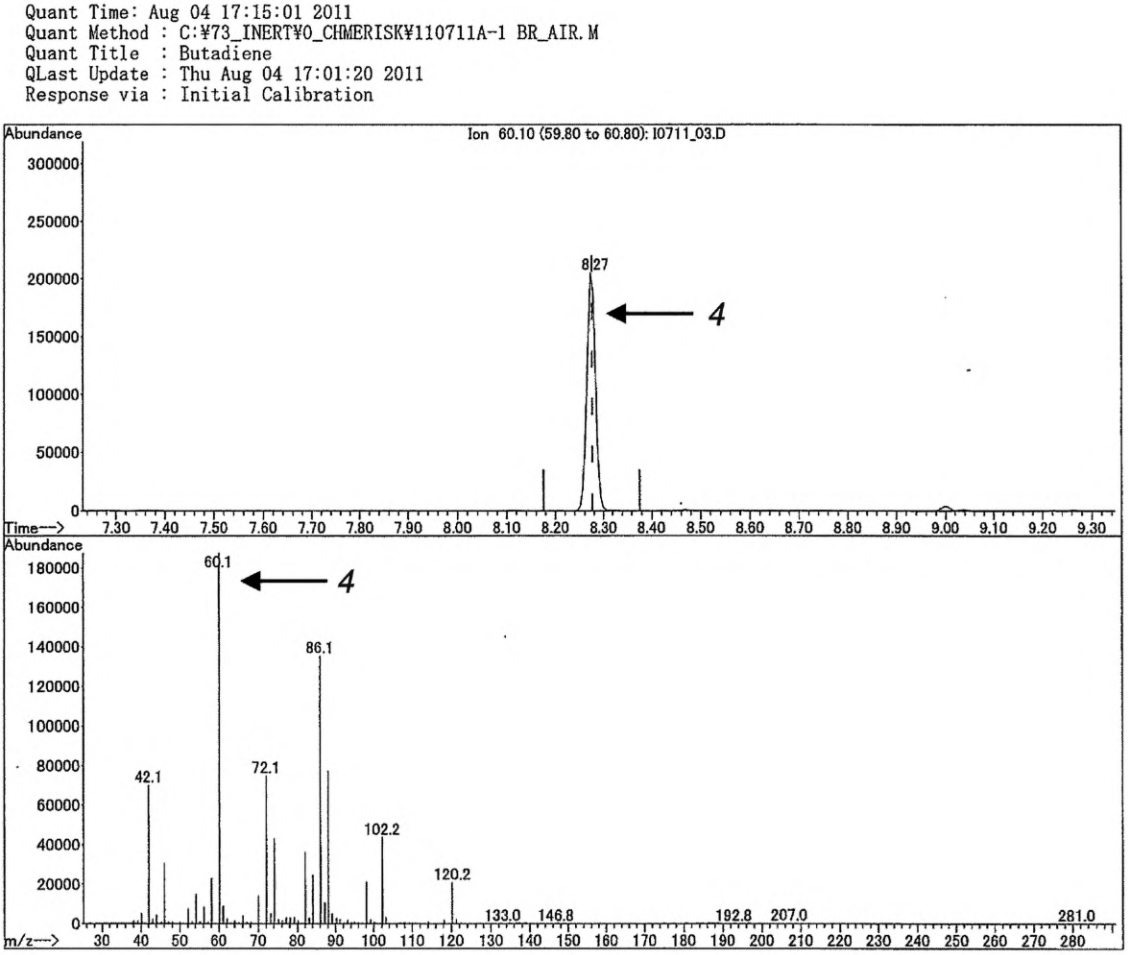


1 — средняя точка калибровочной характеристики (SBR-3); *2* — регрессия и коэффициент детерминации

Рисунок С.3 — Пример калибровочной характеристики для SBR1500



а) Пик BdD из калибровочного стандарта SBR1500



b) Пик d-BdD от внутреннего стандарта d-PB

1 — первичный фрагмент BdD (отклик на пиковую площадь = 662 500; номинальный *m*/*z* = 54,1); *2* — вторичный фрагмент IpD (номинальный *m*/*z* = 108,1); *3* — вторичный фрагмент из шипа дейтерированного полистирола (не использовался в данном анализе); *4* — первичный фрагмент d-BdD (отклик на площадь пика = 2 592 297; номинальный *m*/*z* = 60,1)

Рисунок С.4 — Пирограммы и масс-спектры для средней точки калибровочной характеристики SBR (SBR-3)

Приложение D
(справочное)

Расчет пределов обнаружения TRWP

D.1 Общие положения

В приложении приведены формулы для расчета минимального объема воздуха, необходимого для достижения целевых пределов обнаружения TRWP и предела обнаружения для конкретного образца.

D.2 Предел обнаружения концентрации TRWP в воздухе

Рассчитывают объем воздуха, необходимый для достижения целевой минимальной обнаруживаемой концентрации TRWP во фракции $PM_{2,5}$ или PM_{10}, по формуле

$$V = \frac{\left[D_{s'} \cdot \frac{(1-S_c)}{(1-S_t)} + D_n\right] \cdot A_t}{F_r \cdot F_t \cdot V \cdot A_a}. \quad (D.1)$$

Рассчитывают предел обнаружения TRWP для фактического объема пробы по формуле

$$D_{TA} = \frac{\left[D_{s'} \cdot \frac{(1-S_c)}{(1-S_t)} + D_n\right] \cdot A_t}{F_r \cdot F_t \cdot V \cdot A_a}, \quad (D.2)$$

где V — объем воздуха, необходимый для прохождения через фильтр для достижения предела обнаружения, $м^3$;
D_{TA} — предел обнаружения TRWP в воздухе, $мкг/м^3$;
$D_{s'}$ — предел массового обнаружения SBR1500, мкг;
D_n — предел массового обнаружения NR, мкг;
S_c — содержание стирола в SBR1500, используемое в калибровочной характеристике, равное 0,235;
S_t — среднее содержание стирола в протекторе, равное 0,15;
F_r — доля каучука в протекторе легковых и грузовых автомобилей, равная 0,5;
F_t — доля протектора легкового и грузового автомобиля в TRWP, равная 0,5;
A_t — общая активная площадь фильтра из кварцевого волокна, $см^2$;
A_a — площадь пробы фильтра из кварцевого волокна в держателе пиролизера, $см^2$.

D.3 Минимальная обнаруживаемая массовая доля TRWP по отношению к PM

Рассчитывают объем воздуха, необходимый для достижения целевого минимального обнаруживаемого массового содержания TRWP в PM по формуле

$$V = \frac{\left[D_{s'} \cdot \frac{(1-S_c)}{(1-S_t)} + D_n\right] \cdot A_t}{F_r \cdot F_t \cdot RM \cdot (D_{TP}/100) \cdot A_a}. \quad (D.3)$$

Рассчитывают предел обнаружения TRWP для фактического объема пробы по формуле

$$D_{TP} = \frac{\left[D_{s'} \cdot \frac{(1-S_c)}{(1-S_t)} + D_n\right] \cdot A_t}{F_r \cdot F_t \cdot PM \cdot V \cdot A_a} \cdot 100, \quad (D.4)$$

где V — объем воздуха, необходимый для прохождения через фильтр для достижения предела обнаружения, $м^3$;
D_{TP} — определяемая массовая доля TRWP в PM, %;
$D_{s'}$ — предел массового обнаружения SBR1500, мкг;
D_n — предел массового обнаружения NR, мкг;
S_c — содержание стирола в SBR1500, используемое в калибровочной характеристике, равное 0,235;
S_t — среднее содержание стирола в протекторе, равное 0,15;
F_r — доля каучука в протекторе легковых и грузовых автомобилей, равная 0,5;
F_t — доля протектора легкового и грузового автомобиля в TRWP, равная 0,5;
PM — ожидаемая концентрация $PM_{2,5}$ или PM_{10}, мкг/г;
A_t — общая активная площадь фильтра из кварцевого волокна, $см^2$;
A_a — площадь пробы фильтра из кварцевого волокна в держателе пиролизера, $см^2$.

Приложение Е
(справочное)

Расчет результатов с использованием димерных маркеров

Е.1 Общие положения

Формулы для расчета концентрации эластомеров в воздухе, массовой доли и массовой концентрации с использованием маркеров IpD и BdD приведены ниже.

Е.2 Масса SBR/BR

Масса синтетического эластомера, используемого для построения калибровочной характеристики SBR1500, состоит из стирола 23,5 % и бутадиена 76,5 % [4], [5], [6]. Исходя из средних показателей доли международного рынка, среднее содержание стирола в SBR/BR, используемом в протекторе, составляет 15 %, что соответствует содержанию бутадиена 85 % [4], [5], [6]. На основании характеристических исследований содержание протектора в TRWP составляет приблизительно 50 %, содержание эластомера в протекторе — 50 %. Следовательно, конечная концентрация эластомера в TRWP составляет примерно 25 % [3], [5], [6].

Таким образом, SBR1500, используемый в калибровочной характеристике, производит меньше продуктов пиролиза бутадиена, чем SBR/BR, используемый в протекторе. Чтобы привести кажущуюся массу SBR, определенную в анализе пиролиза, к эквивалентной массе SBR/BR в пробе окружающей среды, используют формулу

$$m_{sb} = m_{s'} \cdot \frac{(1-S_c)}{(1-S_t)} = m_{s'} \cdot \frac{(1-0{,}235)}{(1-0{,}150)} = m_{s'} \cdot 0{,}9, \quad \text{(Е.1)}$$

где m_{sb} — масса SBR и BR в пробе на основе скорректированного маркера BdD, мкг;

$m_{s'}$ — кажущаяся масса SBR в анализе на основе калибровочных характеристик, полученных с помощью SBR1500 на основе маркера BdD, мкг;

S_c — содержание стирола в SBR1500, использованное в калибровочной характеристике, равное 0,235 [4], [5], [6];

S_t — среднее содержание стирола в протекторе, равное 0,15 [4], [5], [6].

Е.3 Концентрация TRWP в воздухе

Рассчитывают концентрацию TRWP во фракции $PM_{2,5}$ или PM_{10} по формуле

$$C_T = \frac{(m_{sb} + m_n) \cdot A_t}{F_r \cdot F_t \cdot V \cdot A_a}, \quad \text{(Е.2)}$$

где C_T — концентрация TRWP в воздухе, мкг/м^3;

m_{sb} — масса SBR и BR в образце на основе скорректированного маркера BdD, мкг;

m_n — масса HP в пробе на основе маркера IR3, мкг;

F_r — доля каучука в протекторах легковых и грузовых автомобилей, равная 0,5 [3], [4], [6];

F_t — доля протектора легковых и грузовых автомобилей в TRWP, равная 0,5 [3], [4], [6];

A_t — общая активная площадь фильтра из кварцевого волокна, см^2;

A_a — площадь навески фильтра из кварцевого волокна в пиролизерном держателе, см^2;

V — объем воздуха, прошедшего через фильтр, м^3.

Е.4 Массовая доля TRWP в PM

Рассчитывают массовую долю TRWP по отношению к PM по формуле

$$P_T = \frac{(m_{sb} + m_n) \cdot A_t}{F_r \cdot F_t \cdot m_{PM} \cdot A_a} \cdot 100, \quad \text{(Е.3)}$$

где P_T — массовая доля TRWP по отношению к PM в воздухе, %;

m_{sb} — масса SBR и BR в образце на основе скорректированного маркера BdD, мкг;

m_n — масса HP в пробе на основе маркера IR3, мкг;

F_r — доля каучука в протекторах легковых и грузовых автомобилей, равная 0,5;

F_t — доля протектора легковых и грузовых автомобилей в TRWP, равная 0,5;

A_t — общая активная площадь фильтра из кварцевого волокна, см^2;

A_a — площадь навески фильтра из кварцевого волокна в пиролизерном держателе, см^2;

m_{PM} — общая масса твердых частиц, собранных на образце, мкг.

Е.5 Массовая концентрация TRWP в PM

Рассчитывают массовую концентрацию TRWP в PM по формуле

$$M_T = \frac{P_t}{100}\left(10^6\right), \tag{Е.4}$$

где P_t — массовая доля TRWP по отношению к PM в воздухе, %;
M_T — массовая концентрация TRWP к PM в воздухе, мкг/г.

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 4225	IDT	ГОСТ Р ИСО 4225—2022 «Качество воздуха. Общие аспекты. Словарь»
ISO 7708:1995	IDT	ГОСТ Р ИСО 7708—2006 «Качество воздуха. Определение гранулометрического состава частиц при санитарно-гигиеническом контроле»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - IDT — идентичные стандарты.		

Библиография

[1] ISO 4226, Air quality — General aspects — Units of measurement

[2] ISO 7270-1, Rubber — Analysis by pyrolytic gas-chromatographic methods — Part 1: Identification of polymers (single polymers and polymer blends)

[3] Kreider M.L., Panko J.M., McAtee B.L., Sweet L.I., Finley B.L. Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. Sci. Total Environ. 2010, 408 (3) pp. 652—659

[4] Panko J.M., Chu J., Kreider M.L., Unice K.M. Measurement of airborne concentrations of tire and road wear particles in urban and rural areas of France, Japan, and the United States. Atmos. Environ. 2013, 72 pp. 192—199

[5] Unice K.M., Kreider M.L., Panko J.M. Comparison of tire and road wear particle concentrations in sediment for watersheds in France, Japan, and the United States by quantitative pyrolysis GCMS analysis. Environ. Sci. Technol. 2013, 47 (15) pp. 8138—8147

[6] Kitamura Y., Kuroiwa C., Harada M., Kato N. Analysis of rubber fraction in suspended particulate matter (SPM) on road. In: Proceedings of the Fall 172nd Technical Meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society, Inc., Cleveland, OH, 2007

[7] Harada M., Shibata T., Panko J., Unice K. Analysis methodology of rubber fraction in fine particles. In: Proceedings of the 176th Technical Meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society, Inc., Pittsburgh, PA, 2009

[8] Pierson W.R., & Brachaczek W.W. Airborne particulate debris from rubber tires. Rubber Chem. Technol. 1974, 47 pp. 1275—1299

[9] U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM10 in the Atmosphere. 40CFR50, Appendix J, 2014

[10] U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Reference Method for the Determination of Fine Particulate Matter as PM2.5 in the Atmosphere. 40CFR50, Appendix L, 2014

[11] EN 12341:2014, Ambient air. Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM10 or PM2,5 mass concentration of suspended particulate matter

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.20

Ключевые слова: атмосферный воздух, частицы износа шин и дорожного покрытия, пиролиз, димеры, дейтерий

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 31.08.2023. Подписано в печать 20.09.2023. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,36.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru