

УДК 613.15: 543.42

АПРОБАЦИЯ МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА

Родионов А.С.¹, Егорова М.В.^{1,2}, Федорова Н.Е.¹

¹ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»
Роспотребнадзора, Мытищи, Московская область, Россия

²ФГБОУ ДПО «Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования» Минздрава России, Москва, Россия

В список приоритетных загрязняющих веществ, контролируемых в атмосферном воздухе крупных промышленных центров в рамках федерального проекта «Чистый воздух», входят тяжелые металлы. Для повышения достоверности их определения на уровне 0,8 ПДК предлагается метод, включающий отбор аэрозолей на фильтры Millipore-MF из смешанных эфиров целлюлозы, с последующим переводом определяемых металлов и металлоидов в раствор методом микроволновой минерализации в закрытой системе реакторного типа. Проведена апробация метода при исследованиях атмосферного воздуха на маршрутных постах г. Череповец.

Цель исследования - апробация предлагаемой схемы количественного анализа тяжелых металлов при исследовании состояния атмосферного воздуха в промышленном городе-участнике Федерального проекта «Чистый воздух».

Материалы и методы. Отбор проб атмосферного воздуха произведен на фильтры из смешанных эфиров целлюлозы Millipore-MF диаметром 37 мм, с размером пор 0,8 мкм. Пробоподготовка фильтров выполнена методом микроволновой минерализации при повышенном давлении в закрытой системе реакторного типа. Количественный анализ содержания тяжелых металлов проведен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием прибора Agilent 7800 ICP-MS. Все этапы пробоподготовки, включая вскрытие пробоотборных «кассет», процедуры разбавления проб и приготовления стандартных растворов, проводились в чистом рабочем месте, свободном от следов анализируемых элементов. Статистическая обработка данных проводилась с использованием пакета «Анализ данных» программы Microsoft Excel.

Результаты. В результате проведенной апробации отмечены основные достоинства и недостатки каждого этапа предлагаемой схемы анализа. Установлены и валидированы пределы количественного определения для металлов, вошедших в список приоритетных загрязнителей. Сделан вывод об отсутствии превышений ПДК на маршрутных постах в атмосферном воздухе г. Череповец. Пригодность используемой схемы дополнительно подтверждена в результате сравнительных испытаний с ФБУЗ «ЦГиЭ» в Вологодской области по г. Череповец.

Ключевые слова: аэрозольные фильтры; атмосферный воздух; тяжелые металлы; микроволновая минерализация; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Для цитирования: Родионов А.С., Егорова М.В., Федорова Н.Е. Апробация методических подходов определения тяжелых металлов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в атмосферном воздухе промышленного города. Медицина труда и экология человека. 2023;205-222.

Для корреспонденции: Родионов Александр Сергеевич, младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, e-mail: rodionovas@fferisman.ru.

Финансирование: исследование не имело спонсорской поддержки

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

DOI: <http://dx.doi.org/10.24412/2411-3794-2023-10316>

**APPROBATION OF HEAVY METAL DETERMINATION
BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY IN THE
ATMOSPHERIC AIR OF AN INDUSTRIAL CITY**

¹Rodionov A.S., ¹Egorova M.V., Fedorova N.E., ^{1,2}

¹«The F.F. Erisman Federal scientific center of Hygiene» of the Federal Service of Surveillance in the Sphere of Consumer Rights Protection and Human Welfare, Mytishchi, Moscow Region, Russia;

²Russian Medical Academy of Continuing Professional Education, Russian Health Ministry, Moscow, Russia.

Heavy metals are on the list of priority pollutants monitored in the atmospheric air of major industry sites under the Federal «Clean Air» Project. In order to increase the reliability of their determination, the method of aerosol sampling on Millipore-MF filters of mixed cellulose ethers, followed by conversion of determined metals and metalloids into solution by microwave mineralisation in a closed reactor-type system is proposed. The method was tested in atmospheric air analysis at the route posts in Cherepovets.

The aim of the research was to test the proposed method of quantitative analysis of heavy metals in air at the research of atmospheric air quality in industrial city, included in program of the Federal Project "Clean Air".

Materials and methods. *Sampling of atmospheric air was carried out on Millipore-MF filters made of mixed cellulose ethers, 37 mm in diameter, with a pore size of 0.8 µm. The filters were converted into solution by microwave mineralisation at elevated pressure in a closed reactor-type system. Quantitative analysis of heavy metal content was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry using an Agilent 7800 ICP-MS spectrometer. All stages of sample preparation, including opening of «sample cassettes», sample dilution procedures and preparation of standard solutions, were carried out in a «clean workplace». Statistical data processing was performed by the Microsoft Excel «Data Analysis» package.*

Results. *As a result of the approbation, the main advantages and disadvantages of each stage of the proposed analytical method were noted. The limits of quantification of the metals included in the list of priority pollutants were determined and validated. The conclusion on absence of exceeding of the maximum permissible concentrations at the route stations in the atmospheric air of Cherepovets is made. The suitability of the applied scheme has been further confirmed by comparative tests with «Federal Hygienic and Epidemiological Center» of Vologda region in Cherepovets.*

Key words: *aerosol filters; atmospheric air; heavy metals; microwave mineralization; inductively coupled plasma mass spectrometry*

For citation: Rodionov A.S., Egorova M.V., Fedorova N.E. Approbation of heavy metal determination by inductively coupled plasma mass spectrometry in the atmospheric air of an industrial city. *Occupational Health and Human Ecology*.2023:205-222.

For correspondence: Alexander S. Rodionov, Junior researcher of an analytical control methods department of the F.Erisman Federal Scientific Center of Hygiene; e-mail: rodionovas@fferisman.ru

Financing: the study had no financial support

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest.

DOI: <http://dx.doi.org/10.24412/2411-3794-2023-10316>

Согласно данным Росгидромета, в 46 городах России с общей численностью населения 13,4 млн человек, 12% из которых городское население, уровень загрязнения воздуха в 2018 году оценивался как высокий и очень высокий, что стало причиной реализации масштабного федерального проекта «Чистый воздух» в рамках национального проекта «Экология» [1]. Особое внимание уделено 12 промышленным центрам страны, жители которых в значительной степени подвергаются воздействию токсичных веществ, в их число вошли: Братск, Красноярск, Липецк, Магнитогорск, Медногорск, Нижний Тагил, Новокузнецк, Норильск, Омск, Челябинск, Череповец, Чита [2].

В список основных загрязняющих веществ, контролируемых в перечисленных населенных пунктах, входят взвешенные вещества, диоксид серы, оксид углерода, диоксид азота, оксид азота, формальдегид, фенол, сероводород, сероуглерод, аммиак, бенз(а)пирен и тяжелые металлы [3, 4].

Отдельный интерес при рассмотрении крупных городов с многопрофильной промышленностью представляют тяжелые металлы, так как для них характерно присутствие не отдельно взятого элемента, а их комплекса, способного оказывать комбинированное действие на организм, при котором может наблюдаться как суммирование эффектов, так и их потенцирование [5, 6, 7].

Практические подходы к контролю содержания тяжелых металлов в большинстве лабораторий, осуществляющих мониторинг загрязнения окружающей среды на территории Российской Федерации, в частности атмосферного воздуха, основываются на методах атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), согласно ряду утвержденных методических документов [8, 9, 10].

Традиционно процедура включает стадии отбора, пробоподготовки и анализа. Именно стадия отбора проб на аэрозольные фильтры, а также их пробоподготовка являются лимитирующими в случае элементного анализа. Оба этапа вносят существенный вклад в общую неопределенность метода, обусловленную внушительным влиянием систематических и случайных эффектов на результат.

Основным фактором, накладывающим ограничения на анализ, связанным с этапом отбора проб, является не регламентированное загрязнение применяемого фильтроматериала. Проблема фонового загрязнения пробоотборных фильтров в Российской Федерации достаточно масштабно распространена, так как во всех действующих методических документах, описывающих контроль атмосферных аэрозолей, рекомендуется использовать ацетилцеллюлозные фильтры типа АФА, характеризующиеся высокими концентрациями

элементов в неэкспонированных фильтрах [11]. Еще одним существенным недостатком является выявленный значительный разброс в содержании элементов в фильтрах даже из одной партии.

Для решения проблемы загрязнения фильтров в российских методиках предлагается простой прием – измерение содержания анализируемых элементов в неэкспонированном фильтре и учет полученных значений при вычислении итогового результата. Однако, большая величина разброса в содержании элементов в фильтрах вызывает сомнения в достоверности результатов, получаемых с использованием такого подхода, особенно если учесть, что обычно предлагается измерять один холостой фильтр за всю серию анализа.

Соответственно, наиболее очевидным решением является поиск более совершенного фильтроматериала с меньшим фоновым загрязнением. Например, значительно уменьшить пределы обнаружения и повысить точность измерений позволяет применение фильтров Millipore-MF, для которых характерен существенно меньший разброс и фоновое содержание элементов по сравнению с фильтрами АФА (таблица 1).

Таблица 1

Фоновые уровни и разброс содержания металлов в неэкспонированных фильтрах [11]

Table 1

Background levels and scatter of metal content in unexposed filters [11]

Фильтры Millipore-MF			Фильтры АФА-ХА 20		
Элемент	Среднее содержание на фильтре, мкг (n=20)	СКО, % (n=20)	Элемент	Среднее содержание на фильтре, мкг (n=20)	СКО, % (n=20)
Cr	0,202	10,75	Cr	0,679	12,05
Cu	0,328	13,50	Cu	0,837	15,61
Sb	0,005	6,76	Sb	0,005	42,89
Pb	0,054	33,06	Pb	0,217	23,63
Na	28,449	12,37	Na	32,601	36,82
Ca	47,642	4,84	Ca	165,495	98,99
Mg	1,914	2,45	Mg	3,226	52,65
Mn	0,122	0,24	Mn	0,569	9,08
Ni	0,041	0,25	Ni	1,312	12,23
Co	0,002	0,89	Co	0,011	25,69
Al	2,902	0,09	Al	3,597	11,70
Fe	1,253	14,95	Fe	6,098	36,82
Cd	0,001	0,60	Cd	0,001	76,64

Процедура пробоподготовки фильтра может осуществляться методами «мокрого» или «сухого» озоления [12], а также при помощи более современного метода микроволновой минерализации [13].

Методы «мокрого» и «сухого» озоления подразумевают разложение в открытом сосуде при нагревании, с чем и связаны наиболее существенно влияющие на результат анализа их недостатки. Открытый сосуд подвержен контаминации пробы из воздуха лабораторного помещения, что оказывает выраженное влияние на результат, особенно при анализе макроэлементов. Процедуры озоления в открытом сосуде неизбежно сопровождаются вскипанием минерализующих агентов, что может приводить к сильному разбрызгиванию растворов и, соответственно, потерям целевых аналитов.

Перечисленные недостатки отсутствуют в методе микроволновой минерализации в закрытом сосуде при повышенном давлении. Из положительных сторон метода также следует отметить его простоту, «чистоту», экспрессность, минимизацию возможности перекрестного загрязнения проб. Однако в случае микроволновой минерализации особое внимание необходимо уделять чистоте сосудов для разложения. Большинство предлагаемых коммерческими организациями сосудов для микроволновых систем изготовлены из фторопласта – материала, инертного к микроволновому излучению.

Проблема использования фторопласта состоит в ярко выраженном «эффekte памяти», для устранения которого необходимо прибегать к специальным процедурам очистки [14], а также проводить периодический контроль чистоты используемой посуды.

Рассматривая каждую стадию, следует отметить, что вклад процедуры измерений в общую неопределенность метода за счет использования метрологически поверенного оборудования минимален, к тому же методы ААС и ИСП-АЭС являются селективными по своей физической природе. Однако не стоит недооценивать значимость спектральных интерференций, матричных эффектов [15], а также неинструментальных погрешностей [16], способных привести к неправильной интерпретации получаемых результатов. В настоящее время наиболее мощным инструментом, менее подверженным влиянию вышеперечисленных воздействий, является метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [17]. Тем не менее в связи с высокой стоимостью оборудования и непосредственно анализа метод сравнительно мало распространен на территории РФ, что и обуславливает малую наполненность методической базы для его применения в различных сферах.

При рассмотрении существующих подходов к элементному анализу аэрозольных фильтров в качестве оптимальной схемы был выбран отбор проб с использованием аэрозольных фильтров Millipore-MF с последующей микроволновой пробоподготовкой при количественном определении методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Цель настоящей работы состояла в апробации предлагаемой схемы количественного анализа тяжелых металлов при исследовании состояния атмосферного воздуха в промышленном городе-участнике Федерального проекта «Чистый воздух».

Материалы и методы. Отбор проб атмосферного воздуха проводился двукратно, в разные дни, три раза за сутки, на 2 маршрутных постах, расположенных в «чистой» зоне, по адресу: г. Череповец, ЖК «Макаринская роща», ул. Суворова, 6 и зоне влияния выбросов по адресу: г. Череповец, ул. Бардина, 25.

Процедура анализа, включая стадии отбора и пробоподготовки, соответствовала представленной на рисунке 1.

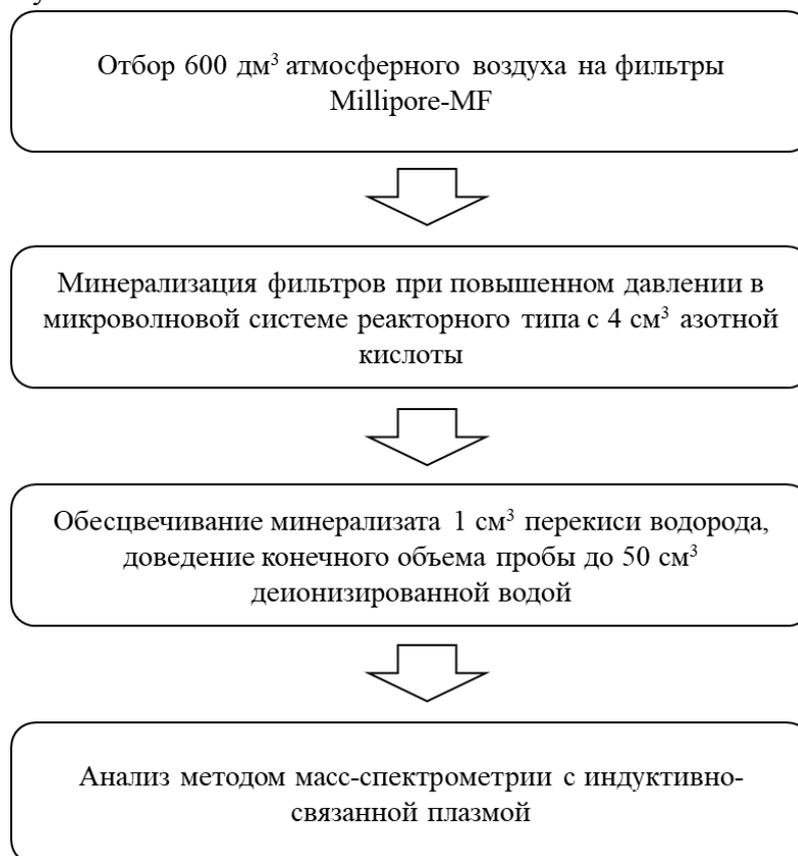


Рис. 1. Схема выполнения анализа атмосферных аэрозолей на содержание тяжелых металлов

Figure 1. Scheme for the analysis of atmospheric aerosols for the content of heavy metals

Отбор проб проводился на мембранные фильтры Merck Millipore-MF (рис. 2), изготовленные из смешанных эфиров целлюлозы с размером пор 0,8 мкм и диаметром 37 мм, допустимой нагрузкой 16 дм³/мин на см² в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01-86 «Охрана природы (ССОП). Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов» [18], в течение 30 мин с объемным расходом 20 дм³/мин. Фильтры до и после отбора находились в герметизированной пробоотборной кассете, исключая их контакт с окружающей средой, что позволило избежать контаминации проб при транспортировке.



Рис. 2. Общий вид фильтра Merck Millipore 37 mm

Figure 2. General view of the filter Merck Millipore 37 mm

После транспортировки в лабораторию пробоотборные кассеты вскрывали, фильтры извлекали, помещали в сосуд для микроволнового разложения, в них вносили 4 см³ азотной кислоты, затем подвергали минерализации при повышенном давлении при помощи микроволновой системы пробоподготовки реакторного типа Milestone UltraWave в соответствии со стандартной программой разложения для целлюлозы. По окончании процесса пробоподготовки в каждый сосуд для минерализации добавляли 1 см³ перекиси водорода для ускорения дегазации и обесцвечивания раствора минерализата. Прозрачный минерализат количественно переносили в полипропиленовые пробирки на 50 см³, доводили до метки деионизированной водой и анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием прибора Agilent 7800 ICP-MS на содержание 18 элементов (хром, алюминий, железо, свинец, марганец, никель, кадмий, цинк, медь, натрий, магний, калий, кальций, кобальт, серебро, стронций, барий, таллий).

Анализ проводился при следующих условиях. Напряжение на RF-генераторе составляло 1550 Вт, глубина плазмоотбора – 8,0 мм. Скорости потоков плазмообразующего, вспомогательного и распылительного газов составляли 15,0, 0,90 и 1,05 л/мин соответственно; скорость вращения насоса при распылении – 0,1 об/с; температура распылительной камеры – 2⁰С. При оптимизации рабочих параметров ионной оптики были выбраны следующие величины: напряжение на 1-й экстрагирующей линзе – 0,0 В; на 2-й экстрагирующей линзе – (-200 В); на смещающей омега-линзе – (-90 В); на омега-линзе – 10,0 В; на линзе на входе в реакционную ячейку – (- 30 В); на линзе на выходе из реакционной ячейки – (- 50 В). Высокочастотное напряжение на октополе составляло 200 В; смещающее напряжение на октополе – (- 8,0 В). При проведении анализа время интегрирования составляло 0,1 с.

При анализе раствора для тюнинга с использованием указанных параметров, содержащего Li, Y, Ce, Tl, чувствительность составляла (имп×с-1/мг/дм³): 8215000 для ⁷Li, 22362000 для ⁸⁹Y, 17667000 для ²⁰⁵Tl; уровень оксидных ионов 156/140 -1.196%; уровень двухзарядных ионов 70/140 - 1.273 %.

Все этапы пробоподготовки, включая вскрытие пробоотборных «кассет», процедуры разбавления проб и приготовления стандартных растворов проводились в чистом рабочем месте [19], свободном от следов анализируемых элементов. Лабораторная посуда подвергалась процедуре глубокой очистки пропариванием 0,3 молярным раствором азотной кислоты. При проведении минерализации фильтров использовались реактивы квалификации ТМА (trace metal analysis). При разбавлении образцов была использована деионизированная вода I класса чистоты, приготовленная с помощью системы очистки и фильтрации воды проточного типа Merck «Milli-Q Integral 5» [20].

Модельные пробы воздушной среды, используемые при проведении валидации метода, готовили путем нанесения аликвоты стандартного раствора известной концентрации аналита непосредственно на фильтр с последующей аспирацией заданного объема воздуха в «чистом рабочем месте», свободном от следов анализируемых элементов. После аспирации проводили пробоподготовку фильтров, аналогичную процедуре, используемой для натуральных проб, и анализ.

Статистическая обработка данных проводилась с использованием пакета «Анализ данных» программы Microsoft Excel, нормальность распределения оценивалась по критерию

Дэвида – Хартли – Пирсона, количественные значения - с помощью средней и ее стандартной ошибки ($C \pm SD$). Статистическая значимость оценивалась с использованием t-критерия Стьюдента, корреляционный анализ проводили с помощью коэффициента корреляции Пирсона, значимость различий оценивалась при $p < 0,05$.

Результаты. Результаты валидации предлагаемого метода при исследовании модельных образцов с внесением аналитов в диапазоне 1 – 10 пределов количественного определения представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты валидации метода определения тяжелых металлов в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Table 2

Results of validation of the method for the determination of heavy metals in atmospheric air by inductively coupled plasma mass spectrometry

Определяемое вещество	Диапазон содержания определяемого вещества в воздухе, мг/м ³	Характеристика погрешности, δ , %, $P=0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Средняя полнота извлечения вещества, %
1	2	3	4	5	8
Алюминий	0,003 – 0,03	12,53	3,0	4,2	95,6
Сурьма	0,00002 – 0,0002	13,88	6,1	8,5	92,1
Хром	0,0005 – 0,005	13,59	3,8	5,3	99,9
Кобальт	0,000084 – 0,00084	11,09	2,9	4,1	98,8
Медь	0,0005 – 0,005	19,40	5,3	7,5	104,0
Железо	0,003 – 0,03	11,84	4,4	6,2	95,0
Свинец	0,000167 – 0,00167	12,79	8,3	11,6	95,4
Кадмий	0,000084 – 0,00084	14,66	5,8	8,1	91,0
Магний	0,00167 – 0,0167	12,89	4,2	5,9	104,5
Марганец	0,00167 – 0,0167	14,09	1,2	1,6	104,7
Никель	0,0005 – 0,005	11,95	1,6	2,2	102,1
Цинк	0,00167 – 0,0167	14,16	2,9	4,1	105,2

Результаты, полученные при исследовании атмосферного воздуха, отобранного на двух маршрутных постах г. Череповец, представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Результаты исследований (мониторинговая точка № 1: Вологодская область, г. Череповец, ЖК «Макаринская роща», ул. Суворова, 6)

Table 3

Research results (monitoring point No. 1: Vologda region, Cherepovets, residential complex "Makarinskaya Roshcha", 6, Suvorov str.)

Определяемые показатели	Результаты измерений/ испытаний, с учетом относительной погрешности метода, мг/м ³			ПДК [21]** (м.р./с.с.), мг/м ³	Предел обнаружения, мг/м ³	Предел количественного определения, мг/м ³
	7:00-7:30	10:00-10:30	13:00-13:30			
Время отбора	7:00-7:30	10:00-10:30	13:00-13:30			
Хром	Менее 0,0001*	Менее 0,0001*	0,00016±0,0004	-/0,0015	0,0001	0,0005
Алюминий	0,00050±0,00013	Менее 0,000002*	0,00010±0,000025	-/0,01	0,000002	0,003
Железо	0,00149±0,00037	Менее 0,0009*	Менее 0,0009*	-/0,04	0,0009	0,003
Свинец	0,00004±0,00001	Менее 0,00001*	Менее 0,00001*	0,001/0,0003	0,00001	0,00017
Марганец	0,000020±0,000005	0,0000100±0,0000025	0,0000100±0,0000025	0,01/0,001	0,0000005	0,0017
Никель	0,000057±0,000014	0,00000700±0,00000017	Менее 0,0000007*	-/0,001	0,0000007	0,0005
Кадмий	0,0000150±0,0000037	0,00004±0,00001	0,00000100±0,00000025	-/0,0003	0,0000006	0,000084

Цинк	Менее 0,0005*	Менее 0,0005*	Менее 0,0005*	-/0,05	0,0005	0,002
Медь	0,000170± 0,000043	Менее 0,00003*	0,000060± 0,000015	-/0,002	0,00003	0,0005
Натрий	0,00150± 0,00037	0,00290± 0,00073	0,00100± 0,00025	-	0,0001	-
Магний	0,00020± 0,00005	0,000100± 0,000025	0,000100± 0,000025	0,4/0,05	0,00006	0,0016 7
Калий	Менее 0,001	Менее 0,001	Менее 0,001	-	0,001	-
Кальций	Менее 0,001	Менее 0,001	Менее 0,001	0,03/0,01	0,001	-
Кобальт	Менее 0,0000004	Менее 0,0000004	Менее 0,0000004	-/0,0004	0,000000 4	0,0000 8
Серебро	0,00000300± 0,00000075	Менее 0,000002	Менее 0,000002	-	0,000000 6	-
Стронций	Менее 0,0000003	Менее 0,0000003	Менее 0,0000003	-	0,000000 3	-
Барий	Менее 0,00004	Менее 0,00004	Менее 0,00004	0,015/ 0,004	0,00004	-
Таллий	0,0000100± 0,0000025	0,00000300± 0,00000075	0,00000100 ± 0,00000025	-/0,0004	-	-

Таблица 4
 Результаты исследований (мониторинговая точка № 2: Вологодская область, г. Череповец, ул. Бардина, 25)

Table 4

Research results (monitoring point No. 2: Vologda region, Cherepovets, 25, Bardin str.)

Определяемые показатели	Результаты измерений/ испытаний, с учетом относительной погрешности метода, мг/м ³			ПДК [21]** (м.р./с.с.), мг/м ³	Предел обнаружения, мг/м ³	Предел количественного определения, мг/м ³
	16:00-16:30	19:00-19:30	22:00-22:30			
Хром	Менее 0,0001*	Менее 0,0001*	Менее 0,0001*	-/0,0015	0,0001	0,0005
Алюминий	0,00052± 0,00013	0,000370± 0,0000093	0,00087± 0,00022	-/0,01	0,00000 2	0,003
Железо	0,00301± 0,00075	Менее 0,0009	0,00097± 0,00024	-/0,04	0,0009	0,003
Свинец	Менее 0,00001*	Менее 0,00001*	Менее 0,00001*	0,001/ 0,0003	0,00001	0,00017
Марганец	Менее 0,0000005 *	0,00004900 ± 0,00000123	0,000028± 0,000007	0,01/0,0 01	0,00000 05	0,0017
Никель	Менее 0,0000007 *	Менее 0,0000007*	Менее 0,0000007*	-/0,001	0,00000 07	0,0005
Кадмий	0,0000010 0± 0,0000002 5	0,00000100 0± 0,00000002 5	Менее 0,0000006*	-/0,0003	0,00000 06	0,00008 4
Цинк	Менее 0,0005*	Менее 0,0005*	Менее 0,0005*	-/0,05	0,0005	0,002

Медь	Менее 0,00003*	Менее 0,00003*	Менее 0,00003*	-/0,002	0,00003	0,0005
Натрий	0,0024± 0,0006	0,0016± 0,0004	0,0016± 0,0004	-	0,0001	-
Магний	0,00050± 0,00013	0,00042± 0,00011	0,00077± 0,00019	0,4/0,05	0,00006	0,00167
Калий	Менее 0,001	Менее 0,001	Менее 0,001	-	0,001	-
Кальций	Менее 0,001	Менее 0,001	Менее 0,001	0,03/0,0 1	0,001	-
Кобальт	Менее 0,0000004	Менее 0,0000004	Менее 0,0000004	-/0,0004	0,00000 04	0,00008
Серебро	0,0000020 ± 0,0000005	Менее 0,000002	Менее 0,000002	-	0,00000 06	-
Стронций	Менее 0,0000003	Менее 0,0000003	Менее 0,0000003	-	0,00000 03	-
Барий	Менее 0,00004	Менее 0,00004	Менее 0,00004	0,015/ 0,004	0,00004	-
Галлий	0,0000010 0± 0,0000002 5	0,00000100 ± 0,00000025	0,000000300±0,00000 0075	-/0,0004	-	-

Обсуждение результатов. На основании полученных данных рассмотрены преимущества и недостатки каждого из этапов предлагаемой схемы.

При использовании фильтров Millipore-MF на стадии отбора упрощаются процедуры, связанные с хранением и транспортировкой проб за счет поставки фильтров в герметично закрытых пробоотборных кассетах. Также нивелируется ошибка, вызываемая загрязнением, вносимым оператором при установке фильтров в аллонж, что является необходимым при работе с фильтрами АФА. Однако для отбора проб с фильтрами Millipore-MF также необходимы вспомогательные материалы – специальный адаптер из нержавеющей стали с химической полировкой, позволяющий осуществить коммуникацию шланга аспиратора с пробоотборной кассетой. Такие адаптеры также являются коммерчески доступными. Следует еще раз отметить отсутствие необходимости помещения фильтров после отбора в

какие-либо сосуды или конверты, способные оградить фильтр от контаминации при транспортировке и хранении, так как названные проблемы решены пробоотборной кассетой.

Еще одно преимущество – высокое значение максимальной нагрузки на фильтр, при учете диаметра в 37 мм – 172 дм³/мин, дополнительное усиление фильтра выполнено с помощью специальной целлюлозной подложки, которую можно извлечь при работе с низкими значениями расхода воздуха. Безусловным преимуществом является наличие паспорта на каждую упаковку фильтров, в котором отражено загрязнение по результатам гравиметрического анализа. Низкие значения и минимальный разброс в содержании элементов в данных фильтрах подтвержден в ходе собственных исследований [12].

В качестве недостатка следует отметить необходимость применения мощных пробоотборных устройств, способных обеспечить стабильный расход воздуха как минимум в 20 дм³ через отверстие пробоотборной кассеты с малым диаметром. При отборе с меньшим расходом не удастся соблюсти требования нормативно-методических документов, регламентирующих отбор проб атмосферного воздуха [18], а также выйти на уровень установленных гигиенических нормативов [21].

Использование микроволновых реакторов также полностью оправдано. Значительным преимуществом является возможность разложения в одном цикле образцов разной массы, возможность включения в один цикл большого числа образцов (до 26), в зависимости от конфигурации используемого штатива. При этом доступен полноценный онлайн-мониторинг температуры и давления при проведении процесса. Значительно упрощается процесс сбора сосуда для разложения, так как отсутствует специализированный защитный кожух – его роль выполняет инертный газ, нагнетаемый в камеру реактора до достижения давления в 40 атм. Конструкция микроволнового реактора позволяет работать при высоком давлении, что немаловажно, так как повышает полноту разложения образцов.

Анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой обеспечивает возможности экспрессного многоэлементного анализа с высокой точностью, в большом диапазоне линейности. При этом существенно сокращается время, затрачиваемое на анализ. Проще, в сравнении с другими методами элементного анализа, разрешаются матричные эффекты. Специфичные для этого метода влияния, такие как изобарные и полиатомные наложения, устраняются либо при помощи математических инструментов коррекции сигнала на основании общедоступной информации о природной распространенности изотопов элементов, либо благодаря использованию мультипольной ячейки соударения.

Чувствительность детектора типа ФЭУ (фотоэлектронный умножитель) в сочетании с квадрупольным масс-фильтром позволяет работать с ультранизкими концентрациями с высоким уровнем достоверности.

Для используемого подхода рассчитаны пределы количественного определения для элементов, входящих в список приоритетных загрязнителей, согласно программе федерального проекта «Чистый воздух», а именно для алюминия, сурьмы, хрома, кобальта, меди, железа, свинца, кадмия, магния, марганца, никеля, цинка. Расчет произведен для обеспечения контроля на уровне 0,8 ПДК для атмосферного воздуха [18].

Установленные пределы количественного определения были валидированы в результате исследования модельных образцов с внесением целевых элементов в диапазоне 1 – 10 пределов количественного определения (табл. 2). Установленный диапазон полноты извлечения составил 91-105,2% для исследуемых элементов. Рассчитанная характеристика

погрешности не превышает 25%, что свидетельствует о пригодности метода для измерения массовых концентраций алюминия, сурьмы, хрома, кобальта, меди, железа, свинца, кадмия, магния, марганца, никеля, цинка в атмосферном воздухе.

Для дополнительно представленных элементов рассчитаны пределы обнаружения на основании данных по их содержанию в неэкспонированных фильтрах, согласно формуле:

$$DL = \frac{C \cdot SD \cdot 3 \cdot V}{600},$$

где DL – предел обнаружения, C – среднее содержание элементов на фильтре, вычисленное при n (количество исследованных фильтров) = 20, мкг/дм³, SD – стандартное отклонение, %, V – конечный объем пробы, дм³.

Приведение предела обнаружения представляет интерес для ситуаций, в которых обнаруживаемое значение концентраций оказывается ниже предела количественного определения, но может иметь значение при расчете потенциального риска здоровью населения или определении тенденций изменения уровней загрязнения среды для своевременного принятия управленческих решений.

Заключение. Проведена апробация метода измерения массовых концентраций металлов в воздушной среде (атмосферный воздух) при отборе аэрозолей на фильтры Millipore-MF из смешанных эфиров целлюлозы, с последующим переводом определяемых металлов и металлоидов в раствор методом микроволновой минерализации в закрытой системе.

В число основных преимуществ входит простота отбора, транспортировки, хранения, а также минимальное загрязнение предлагаемых фильтров. Метод разложения в микроволновом реакторе позволяет увеличить скорость пробоподготовки, при этом повышая полноту разложения матрицы. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой приводит к существенному увеличению производительности за счет одномоментного многоэлементного анализа при снижении пределов обнаружения.

Проведенные исследования демонстрируют отсутствие превышений ПДК на обеих мониторинговых точках, независимо от времени суток и расположения относительно крупных металлургических предприятий, портов и мест большого скопления транспорта.

Достоверность применяемого подхода для анализа атмосферных аэрозолей на содержание тяжелых металлов дополнительно подтверждена в ходе сравнительных исследований с ФБУЗ «ЦГиЭ» в Вологодской области по г. Череповцу, по итогу которых получены сопоставимые результаты, что свидетельствует о возможности применения методики для научных лабораторных и мониторинговых исследований.

Список литературы:

1. Шпакова Р.Н. Региональные и иные проблемы разработки и реализации федерального проекта «Чистый воздух». Россия: тенденции и перспективы развития. [2021; 16 (1): 1129 – 1134.
2. Федеральный проект «Чистый воздух» [Электронный ресурс], 2022 [Дата обращения: 22.03.2023]. Доступно по: https://www.mnr.gov.ru/activity/np_ecology/federalnyy-proekt-chistyy-vozdukh/

3. Andreeva E.E., Shur P.Z., Klimenko A.R., Fokin V.A. Hygienic characteristics of the priority environmental media and risk assessment of their influence: case study in Moscow city. *Health Risk Analysis*. 2015; 67-72. DOI: 10.21668/health.risk/2015.4.08
4. Sereda, T. Evaluation of background content of priority contaminating substances in atmospheric air at the pre-design stage of construction of landfill solid waste disposal. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019; 315 (5): 1 – 5. DOI: 10.1088/1755-1315/315/5/052007
5. Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы). *Астраханский вестник экологического образования*. 2013, 1 (23): 182-192.
6. Engwa G., Okeke P., Nwalo N., Unachukwu M. Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans. In: *Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?*; 2019; с. 1 – 23.
7. Balali-Mood M., Naseri K., Tahergorabi Z., Reza M., Sadighi M. Toxic mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium and Arsenic. *Front. Pharmacol*. 2021; 12-2021: 1 – 19. DOI: 10.3389/fphar.2021.643972.
8. РД 52.44.593-2015. Массовая концентрация тяжелых металлов в атмосферном воздухе. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии с беспламенной атомизацией. 2015.
9. ПНД Ф 13.2.3.67-09. Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в атмосферном воздухе населенных мест, воздухе санитарно-защитной зоны, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. [Quantitative chemical analysis of atmospheric air and atmospheric emissions. Method for performing measurements of the mass concentration of elements in the atmospheric air of populated areas, the air of the sanitary protection zone, using the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma]. 2009
10. ПНД Ф 13.1:2:3.71-11 ФР.1.31.2015-21767. Количественный химический анализ атмосферного воздуха, выбросов в атмосферу и воздуха рабочей зоны. Методика измерения массовых концентраций загрязняющих компонентов в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе, промышленных выбросах в атмосферу методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. 2016
11. Кузьмин С. В., Н. Е. Федорова Н. Е., М. В. Егорова М. В., А. С. Родионов. А. С. изобретатели Федеральное Бюджетное Учреждение Науки "Федеральный Научный Центр Гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана" Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, правопреемник. Способ определения массовых концентраций примесей в атмосферном воздухе при помощи масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Патент № 2748671 С1 Российская Федерация, МПК G01N 1/28, G01N 33/00.: № 2020125822. 28.05.2021.
12. Прибыткова Л.Н., Каминский И.П., Белоусов М.В. Методы минерализации. В кн.: *Группа веществ, изолируемых минерализацией. «Металлические яды»: учебное пособие*. Томск: Изд-во СибГМУ; 2021. с. 5 – 12.
13. МУК 4.1.3558-19. Определение металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Микроволновая минерализация проб воздушной среды. 2019

14. Столбоушкина Т.П. Чистота лабораторной посуды – залог достоверных и точных измерений. Альманах современной метрологии. 2018. 14: 201-205.
15. Orhan A. The use of chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2022, 1-15. DOI: 10.1080/05704928.2022.2147537
16. Прудников Е.Д. Погрешности атомно абсорбционного анализа с электротермической атомизацией. Вестник СПбГУ. 2003; 2 (15): 106- 111.
17. Metrohm USA Inc. Benefits and Uses of IC-ICP/MS Method. News-Medical [Электронный ресурс] 2020 [Дата обращения: 22.03.2023]. Доступно по: <https://www.news-medical.net/whitepaper/20170905/Benefits-and-Uses-of-IC-ICPMS-Method.aspx>.
18. ГОСТ 17.2.3.01-86. Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов. 2005
19. Коркина Д., Кларк-Карская Ю., Иванова А., Захарова А, Кузин А., Гринштейн И. Чистое рабочее место — комплексное решение проблемы загрязнений проб при проведении следового элементного анализа. Аналитика. 2016. 2:58-68.
20. ГОСТ Р 52501-2005. Вода для лабораторного анализа. Технические условия. 2006
- 21 СанПин 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. 2021

References:

1. Shpakova R.N. *Regional'nyye i inyye problemy razrabotki i realizatsii federal'nogo proyekta «Chistyuy vozdukh»*. *Rossiya: tendentsii i perspektivy razvitiya*. [Regional and other problems of development and implementation of the federal project "Clean Air". Russia: trends and development prospects.] 2021; 16(1): 1129–1134 (In Russ)
2. Federal'nyy proyekt «Chistyuy vozdukh» [Internet], 2022 [cited 03/22/2023]. Available from:https://www.mnr.gov.ru/activity/np_ecology/federalnyy-proekt-chistyuy-vozdukh/ (In Russ).
3. Andreeva E.E., Shur P.Z., Klimenko A.R., Fokin V.A. Hygienic characteristics of the priority environmental media and risk assessment of their influence: case study in Moscow city. *Health Risk Analysis*. 2015; 67-72. DOI: 10.21668/health.risk/2015.4.08.
4. Sereda, T. Evaluation of background content of priority contaminating substances in atmospheric air at the pre-design stage of construction of landfill solid waste disposal. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019; 315 (5): 1 – 5. DOI: 10.1088/1755-1315/315/5/052007.
5. Teplaya G.A. *Tyazhelyye metally kak faktor zagryazneniya okruzhayushchey sredy (obzor literatury)*. *Astrakhanskiy vestnik ekologicheskogo obrazovaniya*. [Heavy metals as a factor in environmental pollution (literature review)]. *Astrakhan Bulletin of Ecological Education*. 2013, 1(23):182-192. (In Russ)
6. Engwa G., Okeke P., Nwalo N., Unachukwu M. Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans. In: *Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?*; 2019; с. 1 – 23.
7. Balali-Mood M., Naseri K., Tahergorabi Z., Reza M., Sadighi M. Toxic mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium and Arsenic. *Front. Pharmacol*. 2021; 12-2021: 1 – 19. DOI: 10.3389/fphar.2021.643972.

8. RD 52.44.593-2015. Massovaya kontsentratsiya tyazhelykh metallov v atmosfornom vozduke. Metodika izmereniy metodom atomno-absorbtsionnoy spektrometrii s besplamennoy atomizatsiyey. [Mass concentration of heavy metals in atmospheric air. Measurement technique by atomic absorption spectrometry with flameless atomization]. 2015. (In Russ)
9. PND F 13.2.3.67-09. *Kolichestvennyy khimicheskiy analiz atmosfornogo vozdukha i vybrosov v atmosferu. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii elementov v atmosfornom vozduke naseleennykh mest, vozduke sanitarno-zashchitnoy zony, metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy.* 2009 (In Russ)
10. PND F 13.1:2:3.71-11 FR.1.31.2015-21767. Kolichestvennyy khimicheskiy analiz atmosfornogo vozdukha, prombrosov v atmosferu i vozdukha rabochey zony. Metodika izmereniya massovykh kontsentratsiy zagryaznyayushchikh komponentov v vozduke rabochey zony, atmosfornom vozduke, promyshlennykh vybrosakh v atmosferu metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy. [Quantitative chemical analysis of atmospheric air, industrial emissions into the atmosphere and air of the working area. Method for measuring mass concentrations of pollutants in the air of the working area, atmospheric air, industrial emissions into the atmosphere by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry]. 2016 (In Russ)
11. S. V. Kuz'min, N. Y. Fedorova, M. V. Yegorova, A. S. Rodionov., Izobretateli Federal'noye Byudzhethnoye Uchrezhdeniye Nauki "Federal'nyy Nauchnyy Tsentri Gigiyeny im. F.F. Erismana" Federal'noy sluzhby po nadzoru v sfere zashchity prav potrebiteley i blagopoluchiya cheloveka, pravopreyemnik. Sposob opredeleniya massovykh kontsentratsiy primesey v atmosfornom vozduke pri pomoshchi mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy, assignee. Patent № 2748671 C1 Rossiyskaya Federatsiya, MPK G01N 1/28, G01N 33/00.: № 2020125822. Inventors of the Federal Budgetary Institution of Science "Federal Scientific Center for Hygiene named after F.F. Erisman" of the Federal Service for Supervision of Consumer Rights Protection and Human Welfare, successor. A method for determining the mass concentrations of impurities in atmospheric air using inductively coupled plasma mass spectrometry. Patent No. 2748671 C1 Russian Federation, IPC G01N 1/28, G01N 33/00.: No. 2020125822. 05/28/2021. 28.05.2021 (In Russ.)
12. Pribytkova L.N., Kaminskii I.P., Belousov M.V. Metody mineralizatsii. In: ruppa veshchestv, izoliruyemykh mineralizatsiyey. «Metallicheskiye yady»: uchebnoye posobiye. Tomsk: Izd-vo SibGMU; [Methods of mineralization. In: A group of substances isolated by mineralization. "Metal poisons": a textbook. Tomsk: Publishing House of the Siberian State Medical University]. 2021. p. 5 - 12.2021. (In Russ.)
13. MUK 4.1.3558-19. Opredeleniye metallov metodom atomno-absorbtsionnoy spektrometrii. Mikrovolnovaya mineralizatsiya prob vozdukhnoy sredy. [Determination of metals by atomic absorption spectrometry. Microwave mineralization of air samples]. 2019 (In Russ.)
14. Stolboushkina T.P. Chistota laboratornoy posudy – zalog dostovernnykh i tochnykh izmereniy. [Cleanliness of laboratory glassware is the key to reliable and accurate measurements. Almanac of modern metrology]. *Al'manakh sovremennoy metrologii.* [Almanac of modern metrology] 2018.14:201-205. (In Russ)
15. Orhan A. The use of chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews.* 2022, 1-15. DOI: 10.1080/05704928.2022.2147537.

16. Prudnikov E.D. *Pogreshnosti atomno absorbtionnogo analiza s elektrotermicheskoy atomizatsiyey*. [Errors of atomic absorption analysis with electrothermal atomization]. Vestnik SPbGU. 2003; 2 (15): 106-111. (In Russ.)
17. Metrohm USA Inc. Benefits and Uses of IC-ICP/MS Method. News-Medical [Internet]. 2020 [cited 03/22/2023]. Available from: <https://www.news-medical.net/whitepaper/20170905/Benefits-and-Uses-of-IC-ICPMS-Method.aspx>.
18. GOST 17.2.3.01-86. Okhrana prirody. Atmosfera. Pravila kontrolya kachestva vozdukha naselennykh punktov. [Protection of Nature. Atmosphere. Rules for air quality control in settlements]. 2005 (In Russ.).
19. Korkina D., Clark-Karskaya Yu., Ivanova A., Zakharova A, Kuzin A., Grinshtein I. *Chistoye rabocheye mesto — kompleksnoye resheniye problemy zagryazneniy prob pri provedenii sledovogo elementnogo analiza*. [A clean workplace is a comprehensive solution to the problem of sample contamination during trace elemental analysis]. *Analitika*. [Analytics]. 2016. 2:58-68. (In Russ)
20. GOST R 52501-2005. *Voda dlya laboratornogo analiza. Tekhnicheskiye usloviya*. [Water for laboratory analysis. Specifications]. 2006 (In Russ)
- 21 SanPin 1.2.3685-21. *Gigiyenicheskiye normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya*. [Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans]. 2021 (In Russ)

Поступила/Received: 03.04.2023

Принята в печать/Accepted: 23.05.2023