

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2019

Уланова Т.С., Вейхман Г.А., Стенно Е.В., Недошитова А.В., Волкова М.В.

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
В СОВРЕМЕННЫХ ГИГИЕНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА**

ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 614045, Пермь

Введение. Обоснованы и рекомендованы для практического использования оптимальные условия отбора проб, пробоподготовки и селективного количественного измерения из одной пробы 19 химических элементов – лития, магния, алюминия, титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, мышьяка, селена, стронция, кадмия, вольфрама, таллия, свинца в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой.

Материал и методы. Приведены параметры настройки квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой, представлена оптимальная схема подготовки образцов для устранения «матричного» эффекта, обоснован режим работы прибора с реакционно/столкновительной ячейкой для подавления интерференционных наложений, обоснован выбор элемента внутреннего сравнения. Рассчитаны пределы обнаружения (LOD) и количественного определения (LOQ) для каждого элемента.

Результаты. Разработана методика определения 19 приоритетных элементов в атмосферном воздухе методом ИСП-МС (МУК 4.1.3481–17). Методика позволяет выполнять измерения 19 элементов в атмосферном воздухе на уровне референтных концентраций (RfC), значительно ниже ПДК_{с.с.} для всех элементов с показателем точности измерений от 14 до 21%.

Заключение. Разработанная методика МУК 4.1.3481–17 использована при исследовании проб атмосферного воздуха на различных территориях РФ.

Ключевые слова: ИСП-МС; реакционная/столкновительная ячейка (ORS); внутренний стандарт; атмосферный воздух.

Для цитирования: Уланова Т.С., Вейхман Г.А., Стенно Е.В., Недошитова А.В., Волкова М.В. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в современных гигиенических исследованиях атмосферного воздуха. *Гигиена и санитария*. 2019; 98 (4): 461-467. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2019-98-4-461-467>

Для корреспонденции: Уланова Татьяна Сергеевна, доктор биол. наук, зав. отд. химико-аналитических методов исследования ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 614045, Пермь. E-mail: Ulanova@fcrisk.ru

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.
Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
Поступила 03.10.2018
Принята к печати 06.02.2019
Опубликована 05.2019

Ulanova T.S., Veikhman G.A., Stenno E.V., Nedoshitova A.V., Volkova M.V.

INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS-SPECTROMETRY IN CONTEMPORARY HYGIENIC EXAMINATIONS OF ATMOSPHERIC AIR

Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, Perm, 614045, Russian Federation

Introduction. The optimal conditions for taking of samples, sample preparation and selective quantitative measurement from one sample of 19 chemical elements, such as lithium, magnesium, aluminum, titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, strontium, cadmium, tungsten, thallium, lead in the atmosphere using inductively coupled plasma mass spectrometry method are proved and recommended for the practical application.

Material and methods. The settings of a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer are described. The optimal scale for sample preparation to eliminate the “matrix” effect is proposed. The device operation mode with a collision/reaction cell for interference suppression for overlays, as well as the choice of the internal comparison element is proved. Limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) are calculated for each element.

Results. The determination technique of 19 priority elements in the atmosphere using ISP-MS (Methodological guidelines 4.1. 3481-17) is developed. Accordingly, to obtained results the level of 19 elements in the atmosphere appeared to be at the level of reference concentrations (RfC) and much lower than the daily mean of threshold limit value for all elements with a measurement accuracy of 14 to 21%.

Conclusion. The technique developed (Methodological guidelines 4.1. 3481-17) has been used when studying samples of the atmosphere in different territories of the Russian Federation.

Key words: ISP-MS, collision / reaction cell (ORS), internal standard, atmosphere.

For citation: Ulanova T.S., Veikhman G.A., Stenno E.V., Nedoshitova A.V., Volkova M.V. Inductively coupled plasma mass-spectrometry in contemporary hygienic examinations of atmospheric air. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2019; 98(4): 461-467. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2019-98-4-461-467>

For correspondence: Tatyana S. Ulanova, MD, Ph.D., DSci., Head of the Department of Chemical and Analytical Research Methods of the Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, 82 Monastyrskaya Str., Perm, 614045, Russian Federation. E-mail: Ulanova@fcrisk.ru

Information about the author: Ulanova T.S. <http://orcid.org/0000-0002-9238-5598>;
Veikhman G.A. <https://orcid.org/0000-0002-8490-7624>; Stenno E.V. <http://orcid.org/0000-0001-5772-2379>;
Nedoshitova A.V. <http://orcid.org/0000-0001-6514-7239>; Volkova M.V. <http://orcid.org/0000-0002-0600-4075>

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.
Acknowledgments. The study had no sponsorship.

Received: 03 October 2018
Accepted: 06 February 2019
Published: May 2019

Введение

Одной из основных проблем гигиены окружающей среды в настоящее время является качество атмосферного воздуха, связанное с высокой степенью риска для здоровья населения. В соответствии с Рекомендациями ВОЗ по качеству воздуха [1] в перечне приоритетных элементов, подлежащих контролю, указаны ванадий, кадмий, марганец, мышьяк, никель, платина, ртуть, свинец и хром [2].

Содержание химических элементов в атмосферном воздухе нормируется и контролируется системой социально-гигиенического мониторинга РФ, в то же время при оценке рисков для здоровья человека часто используются референтные концентрации при хроническом ингаляционном воздействии RfC¹. Для определения содержания элементов в атмосферном воздухе на уровне референтных концентраций необходимы более чувствительные методы и более совершенные методические приёмы. Основными методами при количественном определении химических элементов в атмосферном воздухе являются методы атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой кюветой и метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)² [3].

В современных гигиенических исследованиях метод ИСП-МС зарекомендовал себя как наиболее высокочувствительный и селективный, а широкий динамический диапазон определяемых концентраций и экспрессность анализа позволяют проводить более точную гигиеническую оценку качества объектов окружающей среды [4–7].

В настоящее время нами разработана и утверждена методика определения ванадия в атмосферном воздухе (МУК 4.1.2953–11)³ методом ИСП-МС [8–13]. Вместе с тем, для объективной оценки содержания металлов в атмосферном воздухе целесообразно расширить спектр селективно определяемых элементов из одной пробы.

Цель исследования – разработка современной высокочувствительной и селективной методики определения 19 приоритетных токсичных химических элементов в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой, позволяющей расширить спектр определяемых элементов и проводить анализ на уровне референтных концентраций (RfC) необходимых для выполнения гигиенических исследований по оценке рисков здоровью населения.

Материал и методы

Исследования по разработке методики выполнены на базе квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой. Для устранения интерференционных влияний использовалась октопольная реакционно/столкновительная ячейка. Мощность высокочастотного сигнала составляла 1550 Вт. Введение проб осуществлялось через двухканальную распылительную камеру при температуре 2,0 °С. Для горения плазмы использовался жидкий аргон высокой чистоты 99,998% (ТУ-2114-005-00204760–99) со скоростью подачи до 20 л/мин. Давление в канале подводки газа соответствовало 700 ± 20 кПа. Температура плазмы составляла 8 000–10 000 К. Для настройки прибора использовали раствор элементов ⁷Li, ⁵⁹Co, ⁸⁹Y и

²⁰⁵Tl с концентрацией 1 мкг/л в 2% HNO₃. Сканирования масс проводили в диапазоне от 2 до 260 а. е. м. После достижения достаточной чувствительности в стандартном режиме масс-спектрометр переключали в режим работы с реакционной/столкновительной ячейкой. В качестве газа-реактанта использовали гелий высокой чистоты (ТУ-0271-135-31323949). Для достижения оптимальной чувствительности при максимальном подавлении фонового сигнала подобрана скорость потока гелия в диапазоне 4,5–5,0 мл/мин. Проба подавалась в распылительную камеру со скоростью 0,4 мл/мин. Расстояние от горелки до отбираемого конуса составляло для анализа аэрозольных фильтров 7,2 мм.

При подготовке растворов и проб использовали азотную кислоту особой чистоты. Для разбавления всех растворов использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см. Для приготовления градуировочных растворов использовали стандартный раствор, содержащий 27 элементов с концентрацией 10 мг/л в 5% водном растворе HNO₃. Для приготовления градуировочных растворов титана, лития и вольфрама использовали стандартные растворы ГСО 6083–91, ГСО 7780–2000, ГСО 9117–2008 с массовой концентрацией элементов 1,0 мг/мл. В качестве внутреннего стандарта (ВС) использовали комплексный стандартный раствор элементов ²⁰⁹Bi, ⁷³Ge, ¹¹⁵In, ⁶Li, ⁴⁵Sc, ¹⁵⁹Tb, ⁸⁹Y с концентрацией 10 мг/л в 5%-ном водном растворе HNO₃. Для определения свинца, вольфрама и таллия в качестве ВС использовали ¹⁵⁹Tb, для определения кадмия использовали ¹¹⁵In, а для всех остальных элементов – ⁷³Ge [5, 14].

Исследуемый воздух отбирали на фильтры АФА-ХП, АФА-ХА (ТУ 951892–89, Россия) или фильтры из кварцевого волокна AQFA аспиратором ПУ-3Э (ТУ 4215-000-11696625–2003, Россия) в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01–86. Для каждой пробы отбирали около 6 м³ воздуха. При низких концентрациях определяемых элементов в одну пробу возможно объединение 2–3 фильтров, отобранных параллельно² [15, 16]. Для определения среднесуточных концентраций отбирали 3–4 разовые пробы (10–20 м³ воздуха каждая) через равные промежутки времени в течение суток. Последующий перевод проб в раствор осуществляли методом «сухого» или «мокрого» озонения.

Для определения в атмосферном воздухе выбраны 19 элементов, содержание которых нормируется ПДК_{м.р.}, ПДК_{с.с} в соответствии с ГН 2.1.6.3492–17⁴, а также характеризуется референтными значениями при хроническом ингаляционном воздействии (RfC)¹. Практически все элементы или их соединения оказывают токсическое влияние на органы дыхания, кроме того, диванадия пентоксид, неорганические соединения мышьяка, кадмия, свинца, таллия и хрома относятся к I классу опасности.

Одним из основных этапов в разработке методики анализа является этап пробоподготовки. Для подготовки аэрозольных фильтров к анализу использовали несколько вариантов [17–24].

Разложение проб в муфельной печи использовали для фильтров АФА-ХП и АФА-ВП при определении алюминия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, лития, магния, марганца, меди, никеля, свинца, стронция, титана, хрома, цинка и вольфрама. Фильтры помещали в кварцевые стаканчики (ТУ 21–23–238, Россия), добавляли 0,1 мл этилового спирта (ГОСТ Р 51652–2000, Россия), 0,5 мл 20%-го раствора аммония сульфата (ГОСТ Р 51652–2000, Россия) в деио-

¹ Р 2.1.10.1920–04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России; 2004: 143.

² Руководство ЕМЕП по отбору проб и химическому анализу. М., 2004: 270.

³ МУК 4.1.2953–11. Определение массовой концентрации ванадия в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М., 2011.

⁴ ГН 2.1.6.3492–17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. М.: Минздрав России, 2017.

Таблица 1

Сравнение LOD (3σ) и LOQ (10σ) для фильтров АФА и кварцевого волокна, мкг/л

Химический элемент	Массы изотопов, используемых в измерениях	Фильтры АФА		Фильтры из кварцевого волокна AQFA	
		LOD	LOQ	LOD	LOQ
Алюминий	27	14,1	47,0	1,7	5,7
Ванадий	51	0,117	0,39	0,015	0,05
Кадмий	182	0,027	0,09	0,006	0,02
Кобальт	57	0,024	0,08	0,009	0,03
Литий	111	0,08	0,28	0,054	0,18
Марганец	59	0,69	2,3	0,006	0,02
Медь	7	3,6	12,0	0,96	3,2
Мышьяк	24	0,036	0,12	0,009	0,03
Никель	55	1,14	3,8	0,57	1,9
Свинец	63	0,21	0,7	0,027	0,09
Селен	75	1,86	6,2	1,08	3,6
Стронций	60	0,36	1,2	0,03	0,1
Таллий	208	0,009	0,03	0,006	0,02
Титан	82	1,56	5,2	0,54	1,8
Хром	88	1,35	4,5	0,39	1,3
Цинк	205	5,7	19,0	1,44	4,8
Вольфрам	50	0,081	0,27	0,039	0,13
Магний	53	7,2	24,0	1,14	3,8
Железо	66	33,9	113,0	10,2	34,0

низованной воде и 0,1 мл раствора внутреннего стандарта концентрацией 100 мкг/дм³. Пробы, помещённые в муфельную печь, выдерживали 40–60 мин. при температуре около 100 °С, затем 40–60 мин. при температуре 250 °С, дальнейшее озонирование проводили в течении 3–3,5 часов при температуре 450–500 °С. К полученной озонированной пробе после остывания приливали 0,3–0,5 мл 69%-ной азотной кислоты (плотность 1,41 г/см³), а затем упаривали до состояния влажных солей на песчаной бане. Для количественного определения вольфрама после охлаждения дополнительно вносили 0,5 мл соляной кислоты (ГОСТ 14261), нагревали и упаривали. После охлаждения остаток растворяли в 5 мл 1%-ной азотной кислоты, количественно перенесли в мерную полипропиленовую пробирку вместимостью 15 мл, объём доводили 1%-ной азотной кислотой до 10 мл.

Микроволновое разложение проб использовали для разложения фильтров АФА-ХА при анализе всех перечисленных в методике химических элементов. Фильтры помещали в кварцевые вкладыши автоклавов, изготовленных из фторопласта, добавляли 0,1 мл комплексного ВС концентрацией 100 мкг/дм³, 5 мл 69%-ной азотной кислоты и минерализовали пробы в системе микроволнового разложения 25 мин при температуре не менее 180 °С [25–30]. При определении вольфрама добавляли 4 мл 69%-ной азотной кислоты и 1 мл концентрированной соляной кислоты (плотность 1,174 г/см³). Минерализацию проб проводили при тех же условиях.

Пробы, полученные при минерализации в муфельной печи и микроволновом разложении, дополнительно разбавляли в 10 раз (деионизованной водой для проб после микроволнового разложения или 1%-ной азотной кислотой для проб после озонирования в муфельной печи).

Для разложения фильтров типа АФА-ХА или фильтров из кварцевого волокна использовали кислотное растворение в открытых сосудах. Фильтр помещали в стеклянный или кварцевый стакан, добавляли 4,0 мл 69%-ной азотной кислоты для фильтров АФА-ХА или 5,0 мл 69%-ной азотной кислоты для фильтров из кварцевого волокна, выдерживали около 30 мин. при комнатной температуре. Затем нагревали, не доводя до кипения, до состояния влажных солей (АФА-ХА) или упаривали до 0,3–0,5 мл (фильтры из кварцевого волокна). Для фильтров АФА-ХА дополнительно после охлаждения добавляли 0,3–0,5 мл перекиси водорода (ТУ 2611-003-25665344, Россия). После охлаждения пробы растворяли в 5 мл 1%-ной азотной кислоты, переносили в мерную полипропиленовую пробирку, доводили объём до 10 мл 1%-ной азотной кислотой.

При необходимости ускорения растворения титана и вольфрама, а также при содержании на фильтрах высоких концентраций алюминия и железа к 4,0 мл 69%-ной азотной кислоты добавляли 1 мл соляной кислоты.

При определении водорастворимых форм хрома использовали фильтры АФА-ХА, АФА-ХП и фильтры из кварцевого волокна. Экспонированный фильтр помещали в расправленном виде в стакан, добавляли этиловый спирт для разрушения гидрофобного покрытия и смачивали горячей деионизованной водой в количестве 3 мл. Выдерживали 10–15 мин, затем отжимали фильтр, и экстракт переносили в пробирку. После этого заливали фильтр 2–3 мл холодной деионизованной воды, отжимали и экстракт переносили в ту же пробирку.

Для фильтров АФА-ХП-20 и АФА-ХА-20 с нанесённым аттестованным содержанием каждого элемента, равным 20 мкг/л, при разложении в муфельной печи удовлетворительные результаты получены для кадмия, кобальта, лития, марганца, меди, никеля, свинца и стронция. При аттестованном значении 2 мкг/л удовлетворительные результаты

получены только для ванадия, кобальта, лития, марганца и стронция. Такой вариант пробоподготовки даёт неудовлетворительный результат при определении мышьяка, селена и таллия, что связано с летучестью этих элементов при нагревании в открытых сосудах. Методы кислотного и микроволнового разложения возможно использовать для всех элементов при отборе на фильтры АФА-ХА-20.

От результата анализа холостой пробы зависит нижний предел обнаружения массовых концентраций элементов в атмосферном воздухе, соответственно, содержание определяемых элементов на фильтрах должно быть минимальным, чтобы исключить возможность внесения существенных концентраций элементов в холостую пробу. Рассчитанные пределы обнаружения (LOD) и количественного определения (LOQ) для различных фильтров приведены в табл. 1. Содержание элементов в холостых пробах для фильтров АФА и AQFA существенно отличается практически для всех элементов. Например, для марганца отличие составляет 2 десятичных порядка.

Метрологическая аттестация методики выполнена в соответствии с РМГ 61–2003 и ГОСТ Р ИСО 5725-1 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002.

Диапазоны измерений определяемых элементов в воздухе, показатель точности, гигиенические нормативы приведены в табл. 2. Анализ более высоких концентраций выполняется с разбавлением пробы.

Способы количественного определения указанных элементов в атмосферном воздухе методом ИСП-МС были запатентованы (RU 2466096, RU 2627854)⁵.

⁵ Зайцева Н.В., Уланова Т.С., Стенно Е.В., Вейхман Г.А., Баканина М.А., Шардакова Ю.В., Гилева О.В. Способ определения концентрации ванадия в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (варианты). Пат. 2466096 RU; 2012.

Зайцева Н.В., Уланова Т.С., Вейхман Г.А., Стенно Е.В., Гилева О.В., Недошитова А.В., Баканина М.А. Способ количественного определения алюминия, ванадия, вольфрама, железа, кадмия, кобальта, магния, марганца, меди, никеля, свинца, стронция, титана, хрома, цинка в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Пат. 2627854 RU; 2017.

Таблица 2

Наименования определяемых элементов, диапазоны измерений в воздухе, ПДК_{сс}, RfC_{хр}, мг/м³

Химический элемент	ПДК _{сс} , мг/м ³	RfC _{хр} , мг/м ³	Диапазон измерений в воздухе, мг/м ³	Показатель точности методики (границы относительной погрешности при $p = 0,95$), $\pm \delta$, %
Алюминий	0,01	0,005	0,00005–0,1	18,0
Ванадий	0,002	0,00007	0,000001–0,02	20,62
Вольфрам	0,15	0,1	0,000001–1,5	19,32
Железо	0,04	0,007	0,00017–0,04	18,68
Кадмий	0,0003	0,00002	0,000001–0,003	18,0
Кобальт	0,0004	0,00002	0,000001–0,004	20,1
Литий	0,005 (ОБУВ)	0,0002	0,000001–0,05	21,58
Магний	0,05	0,05	0,000035–4,0	18,34
Марганец	0,001	0,00005	0,000005–0,1	24,85
Медь	0,002	0,00002	0,00002–0,03	24,0
Мышьяк	0,0003	0,00003	0,000002–0,003	18,5
Никель	0,001	0,00005	0,00001–0,02	24,17
Свинец	0,0003	0,0005	0,000002–0,01	24,91
Селен	0,00005	0,00008	0,000002–0,001	24,96
Стронций	0,015 (ОБУВ)	Отсутствует	0,000005–0,15	24,46
Таллий	0,0004	0,00028	0,000001–0,004	18,05
Титан	0,5 (ОБУВ)	0,03	0,00001–5,0	24,28
Хром	0,0015	0,0001	0,00001–0,015	21,0
Цинк	0,05	0,0009	0,00005–0,03	25,0

Результаты

Результаты исследования образцов атмосферного воздуха, отобранных в различных районах г. Перми и промышленных городов РФ (зона влияния вольфрамово-молибденового комбината и производства металлургического глинозёма) приведены в табл. 3. В Перми отобраны образцы воздуха на территории детского дошкольного учреждения (ДДУ) и двух школ.

Обсуждение

Анализ проб атмосферного воздуха на территории ДДУ г. Перми в весенне-зимний период 2015 г. показал отсутствие достоверных отличий в уровнях содержания элементов в весеннее и зимнее время. Превышений ПДК_{сс} и RfC не установлено.

При обследовании школы 1, расположенной на оживлённой автомобильной магистрали, определены среднесуточные концентрации атмосферного воздуха ($n = 14$). В результате исследований превышение ПДК_{сс} не обнаружено, превышение RfC_{хр} установлено в 57,1% проб по содержанию марганца (в пересчете на оксид марганца), в 71,4% проб по содержанию меди. Проведено сравнение средних значений массовых концентраций металлов в воздухе на улице и в помещении школы. Обнаружено достоверное различие по содержанию ванадия, марганца, никеля, стронция и меди. В помещении школы содержание меди выше, чем на улице в 2 раза, во всех пробах, отобранных в помещении, содержание меди превышает

RfC_{хр}. Содержание оксида ванадия, оксида марганца, никеля и стронция на улице в 2 раза выше, чем в помещении школы.

При обследовании школы 2, находящейся в жилом массиве, выполнен анализ 60 среднесуточных проб атмосферного воздуха. В результате исследований превышение ПДК_{сс} не обнаружено, превышение RfC_{хр} обнаружено в 13,2% проб по содержанию оксида марганца (максимальная кратность превышения 2), в 6,7% проб – по содержанию меди (кратность превышения 1,2) в пробах атмосферного воздуха. При анализе проб воздуха, отобранных в учебном классе, превышение ПДК_{сс} не обнаружено, превышение RfC_{хр} обнаружено в 63,3% проб по содержанию оксида марганца (кратность превышения от 1,2 до 18) и в 100% проб по содержанию меди (кратность превышения от 1,5 до 15).

Проведено сравнение средних массовых концентраций металлов в атмосферном воздухе и в воздухе учебных помещений школы 2, обнаружено достоверное различие по содержанию марганца, меди, цинка и свинца. В помещении школы содержание оксида марганца выше в 4 раза, меди – в 10 раз, цинка – в 2 раза, свинца – в 3 раза, чем на улице.

Проведено сравнение средних массовых концентраций металлов в воздухе помещений школ 1 и 2, обнаружено достоверное различие по содержанию марганца, меди и стронция. Концентрация этих металлов в помещении школы 2 выше, чем в помещении школы 1: содержание оксида марганца выше в 4 раза, меди – в 2,5 раза, стронция – в 2 раза.

В мае–июне 2015 г. отобраны пробы атмосферного воздуха в селибной зоне вблизи обогатительного предприятия по вторичной переработке сульфидсодержащих руд. В процессе исследований установлено, что основную опасность при работе комбината представляют тяжёлые металлы: вольфрам, молибден, свинец, хром, кадмий, никель, медь, марганец, цинк. В табл. 3 приведены результаты анализа образцов атмосферного воздуха двух точек, расположенных на разном удалении от мест хранения отходов предприятия.

Отбор проб атмосферного воздуха осуществлялся 4 раза в сутки. Для отбора среднесуточных проб использовали фильтры АФА-ХП-20, объём отобранного воздуха составлял 32 м³, способ пробоподготовки – разложение проб в муфельной печи. По результатам анализа проб атмосферного воздуха в мае 2015 г. превышений ПДК_{сс} и RfC не обнаружено, также не обнаружено отличий между точками наблюдения.

На селибной территории в зоне влияния производства металлургического глинозёма в мае 2017 г. проанализировано 50 среднесуточных проб в двух точках отбора. При измерении концентрации металлов в атмосферном воздухе в точке № 1 обнаружено 8 случаев превышения ПДК_{сс} (кратность превышения составила 1,1–2,7), 14 случаев превышения RfC_{хр} (кратность 1,1–1,6) по содержанию алюминия, 47 случаев превышения RfC_{хр} (кратность 1,2–13,4) по содержанию марганца, 23 случая превышения RfC_{хр} (кратность 1,5–36,5) по содержанию меди. При измерении концентрации металлов в точке № 2 обнаружено 4 случая превышения ПДК_{сс} (кратность превышения составила 1,2–1,8), 8 случаев превышения RfC_{хр} (кратность 1,1–1,8) по содержанию алюминия, 44 случая превышения RfC_{хр} (кратность 1,2–18,6) по содержанию марганца, 13 случаев превышения RfC_{хр} (кратность 1,5–8,0) по содержанию меди.

Полученные результаты определения указанных элементов в атмосферном воздухе соответствуют всем приведённым данным научной литературы.

Таблица 3

Результаты химического анализа атмосферного воздуха, мг/м³ (в пересчете на оксиды)

Ингредиенты	ПДК _{с.с.}	Пермь, ДДУ, Свердловский район		Пермь, Свердловский район		Пермь, Ленинский район		Территория влияния предприятия по переработке сульфидсодержащих руд		Территория влияния производства металлургического глинозема	
		зима	весна	школа 1, территория	школа 1, учебный класс	школа 2, территория	школа 2, учебный класс	расстояние I 348 м	расстояние I 953 м	точка 1	точка 2
Li	0,02	<0,000001	<0,000001	-	-	-	-	0,000045±0,00001	<0,000001	-	-
MgO	0,05	0,0004±0,00008	0,001±0,0002	-	-	-	-	0,003±0,0005	0,0025±0,0005	-	-
Al	0,01	0,0017±0,00003	0,0004±0,00007	-	-	-	-	0,003±0,0005	0,0025±0,0005	0,0028±0,0004	0,0037±0,0005
TiO ₂	0,5	0,0005±0,00001	0,0001±0,00003	-	-	-	-	0,0008±0,0002	0,0004±0,0001	-	-
V ₂ O ₅	0,002	0,000012±0,000003	0,000017±0,000003	0,000006±0,000001	0,000003±0,0000005	0,000003±0,0000006	0,000003±0,0000006	0,00001±0,000002	0,000005±0,000001	0,000009±0,000002	0,000015±0,000003
Cr ₂ O ₃	0,01	0,0003±0,00006	0,00002±0,00004	0,000024±0,000004	0,000014±0,000002	<0,00001	<0,00001	0,0005±0,0001	0,00019±0,00004	0,000026±0,000004	0,000029±0,000005
MnO ₂	0,001	0,0003±0,00008	0,00006±0,000016	0,000067±0,00001	0,000044±0,000008	0,00004±0,000008	0,00016±0,00003	0,00016±0,00004	0,00008±0,00002	0,00014±0,00003	0,00025±0,00005
Fe	0,04	0,0009±0,00017	0,0007±0,00013	-	-	-	-	0,0077±0,0014	0,0025±0,0005	-	-
Co	0,004	0,00002	0,00001±0,000003	<0,000001	-	-	-	0,000003±0,0000005	0,00002±0,0000004	0,0000013±0,0000002	0,0000024±0,0000004
Ni	0,001	0,00005	<0,00001	0,000025±0,000005	0,00001±0,000002	<0,00001	<0,00001	0,0001±0,000024	0,0001±0,000024	0,00001±0,000002	0,000014±0,000003
Cu	0,002	0,00002	0,00003±0,000007	0,00002±0,000005	0,00002±0,000004	0,00004±0,000008	0,00001±0,00002	0,0004±0,0001	0,0005±0,0001	0,00002±0,000005	0,00003±0,000006
Zn	0,003	0,0009	<0,00005	0,00007±0,00002	0,00013±0,00003	0,00007±0,00002	0,00008±0,00002	0,00013±0,00003	0,00004±0,00001	-	-
As	0,0003	0,00003	<0,000002	<0,000002	-	-	-	-	-	-	-
Se	0,00005	0,00008	<0,000002	0,00003±0,000008	-	-	-	-	-	-	-
Sr	0,015	-	0,00005±0,000001	0,00008±0,00002	0,00001±0,000002	0,00005±0,00001	0,000012±0,000002	0,00003±0,000007	0,00003±0,000007	-	-
Cd	0,0003	0,00002	<0,000001	<0,000001	-	-	-	0,000001±0,0000001	<0,000001	-	-
Tl	0,0004	0,00028	<0,000001	<0,000001	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,0003	0,0005	0,000012±0,000003	0,000004±0,000001	0,000013±0,000003	0,000008±0,000002	0,000006±0,000001	0,00002±0,000005	0,00004±0,00001	0,000017±0,000004	0,000027±0,000006

Заключение

Разработана методика определения 19 химических элементов в атмосферном воздухе на базе метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В процессе экспериментальных исследований обоснованы и рекомендованы для практического использования (МУК 4.1.3481–17) оптимальные условия отбора проб, пробоподготовки и селективного количественного измерения 19 химических элементов из одной пробы.

Обоснован выбор и применение внутреннего стандарта с учётом матричного эффекта, транспортных помех и повышения точности определения. Показатель точности методики составляет от 18 до 25%.

Разработанная методика МУК 4.1.3481–17 расширяет возможности методического обеспечения контроля за содержанием токсичных элементов в атмосферном воздухе на уровне референтных концентраций при хроническом ингаляционном воздействии RfC, что востребовано при проведении гигиенических исследований по оценке риска для здоровья населения.

Разработанная методика использована при исследовании атмосферного воздуха центральных районов крупного промышленного центра, территорий и воздуха внутри помещений детских дошкольных и общеобразовательных учреждений, промышленных регионов РФ в зоне влияния предприятий по переработке сульфидсодержащих руд и производства металлургического глинозёма.

Литература

(пп. 7, 17–25, 28, 29 см. References)

1. Рекомендации ВОЗ по качеству воздуха в Европе. М: Весь мир; 2004: 312.
2. Атискова Н.Г., Шур П.З., Романенко К.В. и др. Формирование списков приоритетных для гармонизации гигиенических нормативов содержания химических веществ в атмосферном воздухе. *Здоровье населения и среда обитания*. 2013; 248 (11): 7–9.
3. Онищенко Г.Г., Зайцева Н.В., Уланова Т.С. *Контроль содержания химических соединений и элементов в биологических средах*. Пермь: Книжный формат; 2011: 520.
4. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – новый метод в аналитической химии. *Аналитика и контроль*. 1998; 3-4: 3–25.
5. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А., Лежнев А.Е., Носенко С.В., Золотарева Н.И., Москвина И.Р. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007; 73 (1): 12–22.
6. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН; 2006: 276.
7. Уланова Т.С., Стенно Е.В., Вейхман Г.А., Шардакова Ю.В., Баканина М.А. Разработка методических приемов определения ванадия в атмосферном воздухе и биосредах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой. *Вестник Тюменского государственного университета*. 2011; 12: 32–8.
8. Вейхман Г.А., Уланова Т.С., Стенно Е.В., Гилева О.В., Баканина М.А. Оценка воздействия химического фактора в производстве феррованадиевых сплавов. *Медицина труда и промышленная экология*. 2011; 11: 20–5.
9. Уланова Т.С., Нурисламова Т.В., Карнажицкая Т.Д., Стенно Е.В., Вейхман Г.А. Использование комплекса современных физико-химических методов исследования объектов среды обитания и биологических сред населения для оценки неблагоприятного воздействия химических факторов. *Здоровье населения и среда обитания*. 2012; 230 (5): 25–8.
10. Уланова Т.С., Карнажицкая Т.Д., Нахиева Э.А. Исследования качества воздуха помещений и атмосферного воздуха дошкольных образовательных учреждений в крупном промышленном центре. *Здоровье населения и среда обитания*. 2015; 12: 19–22.
11. Зайцева Н.В., Уланова Т.С., Сеницына О.О., Гилева О.В. Методическое обеспечение гигиенической оценки опасности воздействия ванадия на здоровье детского населения. *Гигиена и санитария*. 2014; 93 (4): 115–9.
12. Клейн С.В., Вековшинина С.А., Балашов С.Ю., Камалтдинов М.Р., Атискова Н.Г., Недошитова А.В. и др. Анализ причинно-следственных связей уровней биологических маркеров экспозиции тяжелых металлов с их персонифицированной дозой нагрузки в зоне влияния отходов крупного металлургического комбината. *Гигиена и санитария*. 2017; 96 (1): 29–35.
13. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Аналитика и контроль*. 2001; 5 (4): 335–69.
14. Дорогова В.Б., Журба О.М. Некоторые аспекты отбора проб воздуха. *Санитарный врач*. 2014; 2: 66–8.
15. Дорогова В.Б. Об отборе проб воздуха для анализа загрязняющих веществ. *Экология человека*. 2010; 3: 16–18.
16. Кубракова И.В., Торопченкова Е.С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях. *Журнал аналитической химии*. 2013; 68 (6): 524–34.
17. Киселева М.С., Тютюнник О.А., Никулин А.В. и др. Микроволновая подготовка природных объектов с использованием новых технических решений. Заводская лаборатория. *Диагностика материалов*. 2014; 80 (6): 7–11.
18. Ермолин М.С., Федотов П.С., Иванеев А.И., Карандашев В.К. и др. Выделение и количественный анализ наночастиц дорожной пыли. *Журнал аналитической химии*. 2017; 72 (5): 448–61.

References

1. WHO recommendations on air quality in Europe [Rekomendatsii VOZ po kachestvu vozdukhа v Evrope]. Moscow: Ves' mir; 2004: 312. (in Russian).
2. Atiskova N.G., Shur P.Z., Romanenko K.V. et al. Forming a list of priority hygienic standards of ambient air ingredients for harmonization. *Zdorov'e naseleniya i sreda obitaniya*. 2013; 248 (11): 7–9. (in Russian).
3. Onishchenko G.G., Zaitseva N.V., Ulanova T.S. *Control of the content of chemical compounds and elements in biological media*. Perm: Knizhnyy format; 2011: 520. (in Russian).
4. Muзgin V.N., Emel'yanova N.N., Pupyshov A.A. Mass spectrometry with inductively coupled plasma - a new method in analytical chemistry. *Analitika i kontrol'*. 1998; 3-4: 3–25 (in Russian).
5. Karandashev V.K., Turanov A.N., Orlova T.A., Lezhnev A.E., Nosenko S.V., Zolotareva N.I., Moskvina I.R. Use of the mass spectrometry method with inductively coupled plasma in elemental analysis of environmental objects. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2007; 73 (1): 12–22. (in Russian).
6. Pupyshov A.A., Surikov V.T. *Mass spectrometry with inductively coupled plasma. Formation of ions [Mass-spektrometriya s induktivno svyazannoy plazmoy. Obrazovanie ionov]*. Ekaterinburg: UrO RAN; 2006: 276 p. (in Russian).
7. Nelms S.M., ed. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Blackwell Publishing Ltd.: 2005.
8. Ulanova T.S., Stenno E.V., Veikhman G.A., Shardakova YU.V., Bakanina M.A. Development of methodical methods for determination of vanadium in atmospheric air and biomedids by mass spectrometry with inductively coupled argon plasma. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2011; 12: 32–8 (in Russian).
9. Veikhman G.A., Ulanova T.S., Stenno E.V., Gileva O.V., Bakanina M.A. Evaluating chemical exposure in vanadium iron alloys production. *Medicina труда i promyshlennaya ehkologiya*. 2011; 11: 20–5. (in Russian).
10. Ulanova T.S., Nurislamova T.V., Karnazhitskaya T.D., Stenno E.V., Veikhman G.A. Use of a complex of current physicochemical methods of environmental investigations and human biological samples analysis for adverse chemical impact assessment. *Zdorov'e naseleniya i sreda obitaniya*. 2012; 230 (5): 25–8. (in Russian).
11. Ulanova T.S., Karnazhitskaya T.D., Nakhieva E.A. Indoor and outdoor air quality assessment in facilities of the preschool educational establishments of large industrial center. *Zdorov'e naseleniya i sreda obitaniya*. 2015; 12: 19–22. (in Russian).
12. Zaitseva N.V., Ulanova T.S., Sinitsyna O.O., Gileva O.V. Methodical ware for the hygienic risk assessment of vanadium exposure to the children's health. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2014; 93 (4): 115–9. (in Russian).
13. Kleyn S.V., Vekovshinina S.A., Balashov S.YU., Kamaltdinov M.R., Atiskova N.G., Nedoshitova A.V. et al. Analysis of cause-effect rela-

- tions of the levels of biological markers of exposure to heavy metals with their personalized loading dose in the areas of wastes' influence induced by the operation of the metallurgical plant in the past. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2017; 96 (1): 29–35 (in Russian).
14. Pupyshev A.A., Epova E.N. Spectral interference of polyatomic ions in an inductively coupled plasma mass spectrometry method. *Analitika i kontrol'*. 2001; 5 (4): 335–369. (in Russian).
 15. Dorogova V.B., Zhurba O.M. Some aspects of air sampling. *Sanitarnyy vrach*. 2014; 2: 66–8 (in Russian).
 16. Dorogova V.B. About the sampling of air for the analysis of pollutants. *Ekologiya cheloveka*. 2010; 3: 16–8 (in Russian).
 17. Pekney N., Davidson C. Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Analytica Chimica Acta*. 2005; 540 (2): 269–77.
 18. Amodio M., Catino S., Dambruoso P.R., et al. Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Advances in Meteorology*. 2014; 27. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/161730>
 19. Celo V., Dabek-Zlotorzynska E., Mathieuy D. et al. Validation of a simple microwave – assisted acid digestion method using microvessels for analysis of trace elements in atmospheric PM in monitoring and fingerprinting studies. *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*. 2010; 3: 143–52.
 20. Tursic J., Radić H., Kovacević M., Veber M. Determination of selected trace elements in airborne aerosol particles using different sample preparation. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*. 2008; 59: 111–116.
 21. Palomo-Marín M.R., Pinilla-Gil E., Calvo-Blázquez L., Querol-Carceller X. Method validation and quality assurance of an ICP-MS protocol for the evaluation of trace and major elements in ambient aerosol samples and application to an air quality surveillance network. *Accreditation and Quality Assurance*. 2015; 20(1): 17–23.
 22. Danadurai K.S.K., Chellam S., Lee C.-T., Fraser M.P. Trace elemental analysis of airborne particulate matter using dynamic reaction cell inductively coupled plasma – mass spectrometry: Application to monitoring episodic industrial emission events. *Analytica Chimica Acta*. 2011; 686: 40–44.
 23. Toscano G., Gambaro A., Capodaglio G., Cairns W.R.L., Cescon P. Assessment of a procedure to determine trace and major elements in atmospheric aerosols. *Journal of Environmental Monitoring*. 2009; (11):193–199.
 24. Yang K.X., Swami K., Husain L. Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2002; 57(1): 73–84.
 25. Swami K., Judd C.D., Orsini J., Yang K.X., Husain L. Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2001; 369(1): 63–70.
 26. Kubrakova I.V., Toropchenova E.S. Microwave sample preparation for geochemical and ecological studies. *Zhurnal analiticheskoy himii*. 2013; 68 (6): 524–534 (in Russian).
 27. Kiseleva M.S., Tyutyunnik O.A., Nikulin A.V. i dr. Microwave Treatment of Natural Objects Using New Technical Solutions. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2014; 80(6): 7–11 (in Russian).
 28. Karthikeyan S., Joshi U.M., Balasubramanian R. Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter: Evaluation of bioavailability. *Analytica Chimica Acta*. 2006; 576(1): 23–30.
 29. Sastre J., Sahuquillo A., Vidal M., Rauret G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: Microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*. 2002; 462 (1): 59–72.
 30. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K. et al. Isolation and quantitative analysis of road dust nanoparticles. *Zhurnal analiticheskoy himii*. 2017; 72 (5): 448–461.
-