

Сравнительная оценка качества аэрозольных фильтров для анализа загрязнений атмосферного воздуха

М.В. Егорова^{1,2}, В.В. Коротков³, А.С. Родионов¹, Е.В. Григорьева³, В.В. Гнездилова³

¹ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, ул. Семашко, д. 2., Московская обл., г.п. Мытищи, 141014, Российская Федерация

²ФГБОУ ДПО Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования Минздрава России, ул. Баррикадная, д. 2/1, стр. 1, г. Москва, 125993, Российская Федерация

³ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Липецкой области», ул. Гагарина, д. 60а, г. Липецк, 398002, Российская Федерация

Резюме

Введение. В состав атмосферных аэрозолей входит множество канцерогенных и токсичных веществ, значительную часть которых составляют тяжелые металлы. Согласно традиционным подходам, анализ на содержание металлов предвзвешивает стадии отбора воздуха на аэрозольные фильтры АФА, отсутствие регламентации уровней фонового содержания металлов в фильтрующем материале которых может ограничивать достоверный контроль некоторых элементов при анализе атмосферного воздуха. Способом повышения достоверности анализа может являться подбор фильтров с аналогичными технологическими параметрами.

Цель работы состояла в определении уровней загрязнения разных типов фильтров и практической проверке влияния этих загрязнений на результаты спектрального анализа при оценке содержания металлов - приоритетных загрязнителей в атмосферном воздухе крупного промышленного города.

Материалы и методы. В ходе работы произведен анализ неэкспонированных фильтров АФА-ХА 20 (N = 30) и Merck Millipore MF (N = 30) на содержание 13 металлов, определенных как критические в рамках Федерального проекта «Чистый воздух». Для оценки влияния загрязнения фильтров на ошибку анализа в натурном эксперименте произведен отбор проб на фильтры Merck Millipore MF на маршрутных постах г. Липецка. Анализ выполнен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с предварительной микроволновой минерализацией фильтров.

Результаты. Результаты подтверждают неоднократно получаемые данные по концентрациям элементов в неэкспонированных фильтрах АФА-ХА 20, а также наглядно указывают на существенно меньшее загрязнение неэкспонированных фильтров Millipore MF, изготавливаемых из смешанных эфиров целлюлозы.

Заключение. Опасность получения ложноположительных и ложноотрицательных результатов зависит от уровня и вариативности содержаний того или иного металла в фильтре, а традиционно применяемый для отбора атмосферных аэрозолей тип фильтров АФА сам по себе может вносить ошибку в результат анализа.

Ключевые слова: аэрозольные фильтры, атмосферный воздух, тяжелые металлы, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, спектрофотометрия.

Для цитирования: Егорова М.В., Коротков В.В., Родионов А.С., Григорьева Е.В., Гнездилова В.В. Сравнительная оценка качества аэрозольных фильтров для анализа загрязнений атмосферного воздуха // Здоровье населения и среда обитания. 2021. Т. 29. № 8. С. 33–38. doi: <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2021-29-8-33-38>

Сведения об авторах:

✉ Егорова Марина Валентиновна – канд. биол. наук, старший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора; доцент кафедры гигиены ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава России; e-mail: analyt1@yandex.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7452-9885>.

Коротков Владимир Викторович – зав. отделом санитарно-эпидемиологических экспертиз противоэпидемической деятельности и мониторинга ФБУЗ «ЦГиЭ в Липецкой области»; e-mail: korotkov_vv@cge48.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2138-8094>.

Родионов Александр Сергеевич – младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора; e-mail: rodionovas@fferisman.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0552-0174>.

Григорьева Елена Васильевна – зав. лабораторным отделением по исследованию пищевых продуктов и физико-химических методов исследования ФБУЗ «ЦГиЭ в Липецкой области»; e-mail: grigoreva_ev@cge48.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8362-5409>.

Гнездилова Виктория Викторовна – зав. отделением по исследованию факторов внешней среды ФБУЗ «ЦГиЭ в Липецкой области»; e-mail: gnezdilova_vv@cge48.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6997-3167>.

Информация о вкладе авторов: Егорова М.В. – концепция и дизайн исследования, написание текста, редактирование, утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи; Родионов А.С. – сбор и обработка материала, статистическая обработка, написание текста, сбор литературных данных; Коротков В.В. – курирование данных, ресурсы, анализ полученных данных; Гнездилова В.В. – формальный анализ, анализ полученных данных; Григорьева Е.В. – сбор и статистическая обработка данных.

Финансирование: исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья получена: 09.08.21 / Принята к публикации: 19.08.21 / Опубликовано: 31.08.21

Comparative Assessment of the Quality of Aerosol Filters for the Analysis of Ambient Air Pollution

Marina V. Egorova,^{1,2} Vladimir V. Korotkov,³ Alexander S. Rodionov,¹
Elena V. Grigorieva,³ Victoria V. Gnezdilova³

¹F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene,
2 Semashko Street, Mytishchi, Moscow Region, 141014, Russian Federation

²Russian Medical Academy of Continuous Professional Education,
Bldg 1, 2/1 Barrikadnaya Street, Moscow, 125993, Russian Federation

³Center for Hygiene and Epidemiology in the Lipetsk Region,
60a Gagarin Street, Lipetsk, 398002, Russian Federation

Summary

Introduction. Atmospheric aerosols contain many carcinogenic and toxic substances, a significant part of which is represented by heavy metals. Traditionally, metal analysis is preceded by air sampling on AFA-HA-20 filters; yet, the lack of

regulations on permitted background levels of trace elements in the filter material may limit reliability of measurements. Selection of filters with similar technological parameters can be a way to improve analytical accuracy.

Objective: To determine contamination of different types of filters and to establish its effect on the results of spectral analysis of airborne metal concentrations in a large industrial city.

Materials and methods: We analyzed unexposed AFA-HA-20 filters and Merck Millipore MF filters ($n = 30$ each) for the content of 13 heavy metals identified as priority pollutants within the Federal Clean Air Project. To assess the effect of filter contamination on the analytical error, air sampling was performed by exposing Merck Millipore MF filters at mobile monitoring stations in the city of Lipetsk. The filters were then analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry with prior microwave mineralization.

Results: Our findings confirm the repeatedly obtained data on metal contents in null AFA-HA-20 filters and indicate significantly lower levels of contamination of unexposed Millipore MF filters made of mixed cellulose ethers.

Conclusions: The risk of obtaining false positive and false negative results depends on the level and variability of the content of a particular trace metal in the filter. The AFA-HA-20 type of filters traditionally used for ambient air sampling may itself confound measurement result.

Keywords: aerosol filters, ambient air, heavy metals, inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, spectrophotometry.

For citation: Egorova MV, Korotkov VV, Rodionov AS, Grigorieva EV, Gnezdilova VV. Comparative assessment of the quality of aerosol filters for the analysis of ambient air pollution. *Zdorov'e Naseleniya i Sreda Obitaniya*. 2021; 29(8):33–38. (In Russ.) doi: <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2021-29-8-33-38>

Author information:

✉ Marina V. **Egorova**, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Department of Analytical Control Methods, F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene; Associate Professor of the Department of Hygiene of RMA of CPE of the MH of Russia; e-mail: analyt1@yandex.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7452-9885>.

Vladimir V. **Korotkov**, Deputy Head of the Department of Sanitary and Epidemiological Expertise of Anti-Epidemic Activity and Monitoring, Center for Hygiene and Epidemiology in the Lipetsk Region; e-mail: korotkov_vv@cge48.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2138-8094>.

Alexander S. **Rodionov**, Junior Researcher, Department of Analytical Control Methods, F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene; e-mail: rodionovas@ferisman.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0552-0174>.

Elena V. **Grigorieva**, Head of the Laboratory Unit for Food Testing and Physicochemical Analysis, Center for Hygiene and Epidemiology in the Lipetsk Region; e-mail: grigoreva_ev@cge48.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8362-5409>.

Victoria V. **Gnezdilova**, Head of the Department for Analysis of Environmental Factors, Center for Hygiene and Epidemiology in the Lipetsk Region; e-mail: gnezdilova_vv@cge48.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6997-3167>.

Author contributions: Egorova M.V. developed the research concept and design and wrote the manuscript; Rodionov A.S. collected, processed and analyzed data, wrote the manuscript, and did a literature review; Korotkov V.V. curated and analyzed data; Gnezdilova V.V. did formal analysis and analyzed collected data; Grigorieva E.V. collected and processed data; all authors contributed to the discussion and approved the final version of the article to be published.

Funding information: The authors received no financial support for the research, authorship, and/or publication of this article.

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

Received: August 9, 2021 / Accepted: August 19, 2021 / Published: August 31, 2021

Введение. Загрязнение атмосферного воздуха аэрозолями — самый мощный и постоянный фактор воздействия на биосферу [1]. Аэрозоли подразделяют на пары — мелкие частицы и агломераты, образующиеся в результате конденсации пара, дым — твердые и жидкие частицы, образующиеся при неполном сгорании вещества, пыль — твердые частицы, образующиеся механическим путем, спреи — жидкие аэрозоли с относительно крупными частицами, обычно производимыми механическими средствами и туманы — жидкие аэрозоли с более мелкими частицами, обычно производимые посредством конденсации или распыления [2]. Потенциально опасное воздействие всех типов аэрозолей реализуется в результате проглатывания, вдыхания или контакта с кожей, при этом вдыхание — путь воздействия, имеющий первостепенное значение при рассмотрении негативного влияния аэрозолей [3]. Содержание в воздухе токсичных и канцерогенных веществ — тяжелых металлов, различных полиароматических и легколетучих органических соединений, бензапирена и т. д. [4], присутствующих в атмосфере в виде аэрозолей, оказывает непосредственное влияние на продолжительность и качество жизни человека. Значительная часть токсичных веществ, входящих в состав атмосферных аэрозолей, приходится на долю тяжелых металлов. Токсический эффект тяжелых металлов основан на клеточных и химических механизмах воздействия на организм [5]. Клеточные механизмы токсичности тяжелых металлов заключаются в ферментотоксичном, мембранотропном воздействии и способности металлов влиять на процессы перекисного окисления липидов. Химическая составляющая токсического воздействия тяжелых металлов основана на их

способности вытеснять эссенциальные металлы из металлосодержащих комплексов и генерировать активные формы кислорода [6]. Оба механизма, как клеточный, так и химический, могут проявляться одновременно, вызывая патоморфологические изменения, токсическое, генотоксическое, аллергическое, эмбриотоксическое и мутагенное воздействие. Именно поэтому сегодня, согласно основным целям федерального проекта «Чистый воздух» национального проекта «Экология», наиболее глубокому контролю подлежат даже малые концентрации тяжелых металлов, содержащиеся в выбросах.

Современная нормативно-методическая документация по методам контроля металлов в атмосферном воздухе предлагает использование атомно-абсорбционной спектроскопии с беспламенной атомизацией [7] и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой [8] как наиболее экспрессных, чувствительных и селективных методов. Перспективно использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, характеризующейся наиболее низкими пределами обнаружения по сравнению с другими спектральными методами и мощными инструментами устранения мешающих влияний [9].

При стандартном подходе анализ атмосферных аэрозолей предваряют стадии отбора проб и пробоподготовки [10]. В качестве пробоотборной среды могут выступать различные аэрозольные фильтры: стекловолоконные, кварцевые, тефлоновые и мембранные [11]. Стекловолоконные, кварцевые и тефлоновые фильтры наиболее удобны для гравиметрического анализа пыли, однако наличие в структуре металлов препятствует их использованию для количественных исследований [12].

В методической документации, действующей на территории РФ, описывающей контроль воздушных аэрозолей, к применению рекомендованы аэрозольные фильтры АФА разных типов: АФА-ВП; АФА-БА; АФА-ХА; АФА-ХП. Фильтры АФА-ВП и АФА-ХП изготавливаются из перхлорвинила, ВП рекомендовано использовать для определения весовых концентраций аэрозолей, однако их применение для количественного анализа также возможно. Фильтры типа ХП применяются для количественного химического анализа после мокрого сжигания фильтра. Фильтры АФА-БА предназначены для определения концентраций бактериальных аэрозолей. Наиболее часто используются фильтры из перхлорвинила и мембранные фильтры, изготавливаемые из нитрата, ацетата целлюлозы или смешанных целлюлозных эфиров. Примером таких фильтров являются фильтры АФА-ВП и АФА-ХА, изготавливаемые в следующих типоразмерах: АФА-ВП-10, с площадью поверхности 10 см² и допустимой нагрузкой 70 дм³/мин, АФА-ВП-20 и АФА-ХА-20, с площадью поверхности 20 см² и допустимой нагрузкой 140 дм³/мин и АФА-ВП-40 и АФА-ХА-40 с площадью поверхности 40 см² и допустимой нагрузкой 280 дм³/мин. Однако, существенным недостатком описанных фильтров является отсутствие регламентации фоновых уровней содержания металлов в фильтрующем материале, что ставит под сомнение использование неэкспонированного фильтра в качестве холостой пробы. Еще более усложняет ситуацию выявленный значительный разброс (до 100 %) в содержании элементов даже в пределах одной партии, не позволяющий проводить измерения содержания многих элементов на уровнях, характерных для атмосферного воздуха.

Очевидным способом решения проблемы влияния фоновых загрязнений фильтроматериала на результат анализа является поиск аналогичных фильтров, изготавливаемых из смешанных эфиров целлюлозы, с меньшими уровнями естественной контаминации.

Цель настоящей работы состояла в определении загрязнения разных типов фильтров и практической проверке влияния этих загрязнений на результаты спектрального анализа при оценке содержания металлов — приоритетных загрязнителей в атмосферном воздухе крупного промышленного города.

В процессе исследования планировалось провести сравнительную оценку содержания металлов в двух типах фильтров после предварительного микроволнового разложения при анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Влияние ошибки, вносимой загрязнением фильтра на результат анализа производилось при отборе натуральных проб на маршрутных постах г. Липецка.

Материалы и методы. При сравнении загрязнения неэкспонированного фильтроматериала были выбраны фильтры типа АФА-ХА 20 и альтернативный вариант — фильтры Millipore MF, изготавливаемые из смешанных эфиров целлюлозы, диаметром 37 мм, существующие в модификациях с различным размером пор — от 0,8 до 8,0 мкм, с допустимой нагрузкой 16 дм³/мин на см². Преимуществом данных фильтров является

декларируемый производителем низкий уровень фоновое загрязнение, позволяющий, при соблюдении определенных условий, существенно понизить предел количественного определения многих металлов. Практичным коммерческим решением является поставка фильтров в виде мониторов для анализа аэрозолей, представляющих собой пластиковые пробоотборные «кассеты», предварительно собранные с фильтрами Millipore MF (смешанные эфиры целлюлозы). Конструкция «кассеты» состоит из трех частей, между которыми на целлюлозную опору помещается фильтр. Такая система позволяет избежать загрязнения фильтра при транспортировке и хранении и исключить использование аллонжа при отборе проб, так как сняв верхнюю часть «кассеты» возможно осуществлять открытый отбор аэрозолей.

Неэкспонированные фильтры анализировали на содержание 13 металлов (алюминия, сурьмы, хрома, кобальта, меди, железа, свинца, кадмия, магния, марганца, никеля, натрия и кальция). Выбор исследуемых элементов обусловлен перечнем приоритетных загрязнителей районов, определенных как критические в рамках федерального проекта «Чистый воздух» в большинстве крупных промышленных центров. Полученные результаты сравнивали с ретроспективными данными по содержанию железа в чистых фильтрах АФА-ХА 20, накопленными ФБУЗ «ЦГиЭ в Липецкой области». Исследование выполнено на 30 фильтрах типа АФА-ХА 20 и 30 фильтрах Merck Millipore MF методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием прибора Agilent 7800 ICP-MS [13].

Для оценки влияния загрязнения фильтров на ошибку анализа в натурном эксперименте произведен отбор проб на маршрутных постах г. Липецка. Пробы отбирались на фильтры Merck Millipore MF, по две пробы, двукратно в разные дни. Объем аспирированного воздуха при отборе на фильтры Merck составил 600 дм³ в соответствии с нормативно-методическим документом¹. Натурные пробы анализировались на базе лаборатории ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, в соответствии с методом², валидованным для определения алюминия, сурьмы, хрома, кобальта, меди, железа, свинца, кадмия, магния, марганца, никеля, натрия и кальция в атмосферном воздухе.

Пробоподготовка осуществлена методом минерализации с азотной кислотой [14, 15] при помощи системы микроволновой пробоподготовки МС-6 (НПФ «ВОЛЬТА», С.-Петербург). По окончании процесса пробоподготовки прозрачный минерализат переносили в полипропиленовые пробирки на 50 см³, доводили до метки деионизированной водой I класса чистоты и анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Все этапы пробоподготовки, включая вскрытие пробоотборных «кассет», процедуры разбавления проб и приготовление стандартных растворов проведены в условиях «чистого рабочего места» [16, 17], свободного от следов анализируемых элементов. Лабораторная посуда подвергалась процедуре глубокой очистки [18, 19]. При проведении минерализации фильтров использованы реактивы квалификации ТМА (trace metal analysis).

¹ ГОСТ 17.2.3.01—86 «Охрана природы (ССОП). Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов».

² ГОСТ Р ИСО 30011—2017 «Воздух рабочей зоны. Определение содержания металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой».

При разбавлении образцов использована деионизированная вода I класса чистоты, приготовленная с помощью системы очистки и фильтрации воды проточного типа Merck Milli-Q Integral 5 [20].

Результаты. Обобщенные данные по результатам измерения содержания элементов в неэкспонированных фильтрах АФА-ХА 20 и Merck Millipore MF представлены на рисунке.

Результаты определения металлов — приоритетных загрязнителей в атмосферном воздухе г. Липецка, отобранном на фильтры Merck Millipore MF представлены в таблице.

Содержание элементов в воздухе рассчитано с учетом содержания металлов в неэкспонированных фильтрах.

Обсуждение результатов. Представленные результаты подтверждают неоднократно получаемые данные по концентрациям элементов в неэкспонированных фильтрах АФА-ХА 20, а также наглядно указывают на существенно меньшее загрязнение неэкспонированных фильтров Millipore MF, изготавливаемых из смешанных эфиров целлюлозы.

Использование фильтров Merck позволяет определять в атмосферном воздухе содержание

практически всех исследуемых металлов, за исключением кальция и натрия. Натрий вследствие высокого фоновое содержания невозможно достоверно определять даже при отборе на фильтры Merck Millipore MF. В то же время высокое содержание анализируемых элементов в сочетании с их большим разбросом в неэкспонированных фильтрах АФА-ХА 20 ограничивает их применение для контроля за содержанием меди, свинца, марганца, никеля и алюминия. Определение хрома, натрия и кальция, то есть элементов с высоким кларковым содержанием, вообще невозможно при использовании фильтров АФА-ХА 20.

Для уточнения результатов анализа натуральных проб, отобранных на разные типы фильтров, данные сравнивали с результатами, получаемыми при мониторинговых исследованиях качества атмосферного воздуха в ФБУЗ «ЦГиЭ в Липецкой области» для 6 элементов: свинца, железа, никеля, марганца, алюминия и хрома VI-валентного при отборе на фильтры АФА-ВП 20 на тех же маршрутных постах. Определение содержания свинца, железа, никеля, марганца и алюминия проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

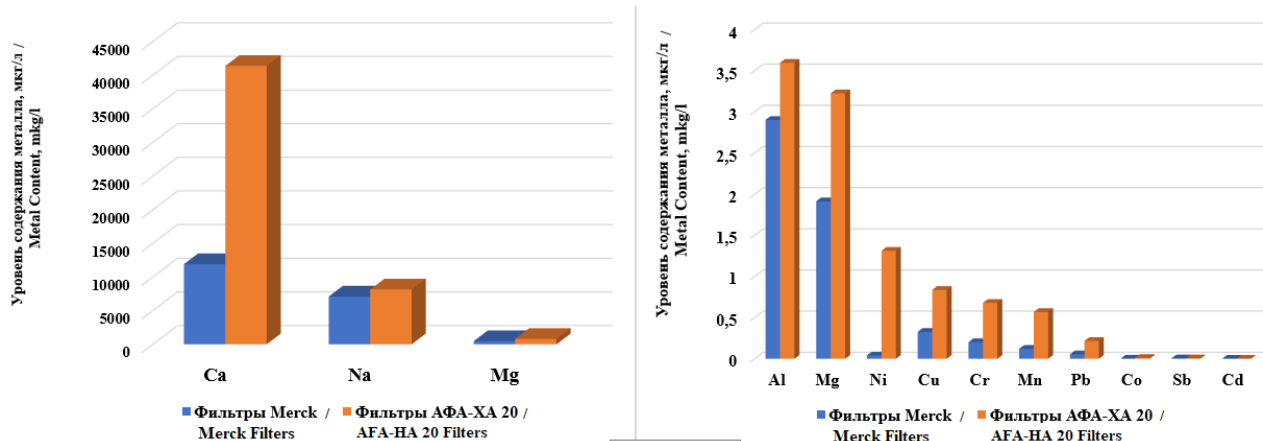


Рисунок. Сравнение уровней загрязнения в неэкспонированном фильтроматериале (ось Y — уровень содержания металла, мкг/л; ось X — определяемый элемент)

Figure. Comparison of contamination levels in unexposed filters (Y-axis: metal content, mg/L; X-axis: determined metals)

Таблица. Результаты определения содержания металлов в атмосферном воздухе г. Липецка при отборе на фильтры Merck
Table. Results of determining airborne metal concentrations in Lipetsk using Merck aerosol filters for sampling

Место отбора / Sampling site	Маршрутный пост № 1 / Mobile monitoring station No. 1		Маршрутный пост № 2 / Mobile monitoring station No. 2	
Проба / Sample	1-1	1-2	2-1	2-2
Определяемый элемент / Analyte	Содержание в воздухе, мг/м³ / Airborne concentration, mg/m³			
Натрий / Sodium	< 0,04*	< 0,04*	< 0,04*	< 0,04*
Магний / Magnesium	< 0,003*	< 0,003*	< 0,003*	< 0,003*
Алюминий / Aluminum	< 0,004*	< 0,004*	< 0,004*	< 0,004*
Кальций / Calcium	< 0,08*	< 0,08*	< 0,08*	< 0,08*
Хром / Chromium	< 0,0003*	< 0,0003*	< 0,0003*	< 0,0003*
Марганец / Manganese	< 0,0002*	< 0,0002*	< 0,0002*	< 0,0002*
Железо / Iron	< 0,002*	0,007	< 0,002*	0,003
Кобальт / Cobalt	< 0,000003*	< 0,000003*	< 0,000003*	< 0,000003*
Никель / Nickel	0,0002	< 0,00007*	< 0,00007*	< 0,00007*
Медь / Copper	< 0,0005*	< 0,0005*	< 0,0005*	< 0,0005*
Кадмий / Cadmium	< 0,000001*	< 0,000001*	< 0,000001*	< 0,000001*
Сурьма / Antimony	< 0,000008*	< 0,000008*	< 0,000008*	< 0,000008*
Свинец / Lead	< 0,00009*	< 0,00009*	< 0,00009*	< 0,00009*

Примечание: * предел обнаружения элемента.

Note: * elemental limit of detection.

на спектрометре Shimadzu ICPE-9820, согласно методике³. Пробоподготовка фильтров выполнена методом «сухого» озонирования. Определение хрома VI-валентного проводилось методом спектрофотометрии на спектрофотометре UV-1800, согласно методике⁴.

Получены сравнимые результаты по всем элементам, указывающие на содержание веществ в воздухе, значительно меньшее, чем их предельно допустимая концентрация.

Результаты, полученные в ФБУЗ «ЦГиЭ в Липецкой области», также рассчитаны с учетом статистической оценки данных по содержанию элементов в неэкспонированных фильтрах, получаемых на протяжении нескольких лет. Подобный подход позволяет повысить достоверность данных и избежать существенных систематических ошибок.

Так, например, по результатам измерений, полученным в ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана», для железа среднее содержание в неэкспонированных фильтрах АФА-ХА-20 из одной и той же партии составило около 6,1 мкг при среднеквадратичном отклонении 36,8 % ($N = 30$). Аналогичные результаты для железа, полученные в г. Липецке при отборе на фильтры АФА-ВП 20, показывают еще больший разброс содержания элемента в неэкспонированных фильтрах: 9,32 мкг при среднеквадратичном отклонении 88,8 % ($N = 12$).

Необходимо отметить, что уровни содержания металлов в неэкспонированных фильтрах сравнимы с реальными их содержаниями на фильтрах, отобранных в натурных экспериментах при стандартных условиях отбора. Следовательно, повышение точности результатов при определении разовых концентраций с отбором на фильтры АФА становится возможным только при увеличении объема аспирируемого воздуха, что и реализовано в лаборатории ФБУЗ «ЦГиЭ в Липецкой области» при проведении исследований атмосферного воздуха с отбором на АФА-ВП 20 — объем аспирируемого воздуха, согласно применяемым методическим документам, составляет 2000 дм³, что позволяет несколько нивелировать ошибку, вносимую фильтроматериалом. Однако описанный подход не всегда правомерен, так как требования к отбору проб, в том числе по времени и объему отбираемого воздуха, строго регламентируются.

В исследовании проб атмосферного воздуха на содержание металлов и металлоидов отбор проб производился на фильтры Merck MF-Millipore, изготовленные из смешанных эфиров целлюлозы и обладающие значительно меньшим загрязнением (для железа — на уровне 1, 25 мкг, СКО 15 % при $N = 30$). В качестве холостой пробы анализировали не менее 2 чистых фильтров. В результате обнаруженные концентрации железа в пробах составляли диапазон 3,0–4,4 мкг на фильтр, что позволяет фиксировать значимые отличия в уровне железа в воздухе на фоне контаминации фильтроматериала. В случае отбора тех же проб на фильтры АФА с использованием одного неэкспонированного фильтра в качестве фоновой пробы сделать вывод о достоверности отличий аспирированной пробы и контрольной не представлялось бы возможным, а простое вычитание холостой пробы могло бы привести к искажению результата.

Заключение. Опасность получения ложноположительных и ложноотрицательных результатов зависит от уровня и вариативности содержаний того или иного металла в фильтре. Традиционно применяемый для отбора атмосферных аэрозолей тип фильтров АФА сам по себе может вносить ошибку в результат анализа, при этом использование чистого фильтра в качестве холостой пробы не всегда оправдано по причине большого разброса содержания элементов в фильтрах. Уровни содержания металлов в неэкспонированных фильтрах сравнимы с реальными их содержаниями на фильтрах, отобранных в натурных экспериментах при стандартных условиях отбора.

Уменьшить влияние ошибки на результат анализа можно за счет увеличения объема протягиваемого воздуха, однако требования к объему отбираемого воздуха часто регламентируются в нормативных документах, поэтому использование фильтров с меньшими естественными загрязнениями является оптимальным.

Полученные данные показывают, что не учитываемое в фильтроматериале содержание металлов может вносить существенные погрешности в результат анализа и приводить к необоснованным выводам при оценке экологической и санитарно-гигиенической ситуации.

Список литературы

1. Казанцева Л.К., Тагаева Л.О. Глобальные проблемы охраны окружающей среды: атмосферный воздух // Современные исследования социальных проблем. 2010. № 4-2. С. 376–383.
2. Amit S, D MS, Tushar K, Knox J, Satish B, Munshi MM. Influence of atmospheric aerosols on health and environment-climate change. *Int J Life Sci*. 2013;Sp.I-1:115–120.
3. Particle size-selective criteria for coarse aerosol fractions. In: Vincent J. *Aerosol Sampling: Science, Standards, Instrumentation and Applications*. 2007:237–253.
4. Bloss W. Measurement of air pollutants. In: *Encyclopedia of Environmental Health*. 2nd ed. Elsevier Masson, 2019:247–256. doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.11354-5
5. Скугорева С.Г., Ашихмина Т.Я., Фокина А.И., Лялина Е.И. Химические основы токсического действия тяжелых металлов (обзор) // Теоретическая и прикладная экология. 2016. № 1. С. 4–13.
6. Gosangi A. Effect of copper on lipid peroxidation and enzymatic antioxidants in sorghum bicolor. *Int J Adv Res*. 2017;5(9):424–430. doi: 10.21474/IJAR01/5346
7. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносерв, 2009. 784 с.
8. Галева Э., Холин К., Нефедьев Е. Возможности атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 9. С. 63–64.
9. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. С. 276.
10. Лапова Т.В., Петрова Е.В., Отмахов В.И., Отмахова З.И. Контроль загрязнения атмосферы тяжелыми металлами методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Вестник ТГАСУ. 2008. № 2 (19). С. 139–147.
11. Lindsley WG. Filter pore size and aerosol sample collection. In: *NIOSH Manual of Analytical Methods*.

³ 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 спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой».

⁴ РД 52.04.186–89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы.

- 5th ed. 2016:FP2–FP14. Accessed August 27, 2021. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/chapters/chapter-fp.pdf>
12. Hebisch R, Fricke H-H, Hahn J-U, Lahaniatis M, Maschmeier C-P, Mattenklott M. Sampling and determining aerosols and their chemical components. In: Parlar H, ed. *The MAK Collection for Occupational Health and Safety. Part III: Air monitoring methods.* 2005;9:1–40.
 13. Unproductive Time Traps in ICP-MS Analysis and How to Avoid Them. Agilent Technologies, Inc. 2021. Accessed April 29, 2021. <https://www.technologynetworks.com/analysis/ebook/unproductive-time-traps-in-icp-ms-analysis-and-how-to-avoid-them-346921>
 14. Башилов А.В. Спектральные методы элементного анализа после микроволновой минерализации проб. Состояние и тенденции // Лаборатория и производство. 2018. № 2 (2). С. 100–112.
 15. Башилов А.В. Микроволновая подготовка проб к элементному анализу — вчера, сегодня, завтра // Аналитика. 2011. № 1 (1). С. 6–15.
 16. 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 (27). С. 58–68.
 17. Mahalingam T.R. Metal free clean room for ultra trace analysis. In: *Clean laboratories and Clean Rooms for Analysis of Radionuclides and Trace Elements.* Vienna: IAEA Publ.; 2003:29–41. Accessed August 27, 2021. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/34/033/34033966.pdf?r=1
 18. Столбоушкина Т.П. Чистота лабораторной посуды — залог достоверных и точных измерений // Альманах современной метрологии. 2018. Т. № 14. С. 201–205.
 19. Welna M, Szymczycha-Madeja A, Pohl P. Quality of the trace element analysis: Sample preparation steps. In: Akyar I, ed. *Wide Spectra of Quality Control.* Rijeka: InTech Janeza Trdine 9; 2011. doi: 10.5772/21290
 20. Darbouret D, Kano I. Ultrapure water blank for boron trace analysis. *J Anal At Spectrom.* 2000;15(10):1395–1399. doi: 10.1039/b001495h
 6. Gosangi A. Effect of copper on lipid peroxidation and enzymatic antioxidants in sorghum bicolor. *Int J Adv Res.* 2017;5(9):424–430. doi: 10.21474/IJAR01/5346
 7. Pupyshv AA. [Atomic absorption spectral analysis.] Moscow: Technosphere Publ., 2009. (In Russ.)
 8. Galeva EI, Kholin KV, Nefediev E. Possibilities of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta.* 2013;16(9):63–64. (In Russ.)
 9. Pupyshv AA, Surikov VT. [Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Formation of Ions.] Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG; 2012. (In Russ.)
 10. Lapova TV, Petrova EV, Otmakhov VI, Otmakhova ZI. Atomic emission spectroscopy control of the atmosphere pollution by heavy metals. *Vestnik TGASU.* 2008;(2(19)):138–147. (In Russ.)
 11. Lindsley WG. Filter pore size and aerosol sample collection. In: *NIOSH Manual of Analytical Methods.* 5th ed. 2016:FP2–FP14. Accessed August 27, 2021. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/chapters/chapter-fp.pdf>
 12. Hebisch R, Fricke H-H, Hahn J-U, Lahaniatis M, Maschmeier C-P, Mattenklott M. Sampling and determining aerosols and their chemical components. In: Parlar H, ed. *The MAK Collection for Occupational Health and Safety. Part III: Air monitoring methods.* 2005;9:1–40.
 13. Unproductive Time Traps in ICP-MS Analysis and How to Avoid Them. Agilent Technologies, Inc. 2021. Accessed April 29, 2021. <https://www.technologynetworks.com/analysis/ebook/unproductive-time-traps-in-icp-ms-analysis-and-how-to-avoid-them-346921>
 14. Bashilov AV. [Spectral methods of elemental analysis following microwave mineralization of samples. Status and trends.] *Laboratoriya i Proizvodstvo.* 2018;(2):100–112. (In Russ.)
 15. Bashilov AV. Micro-wave preparation of samples for elemental analysis — yesterday, today, tomorrow. *Analitika.* 2011;(1(1)):6–15. (In Russ.)
 16. Korkina D, Clark-Karskaya Yu, Ivanova A, Zakharova A, Kuzin A, Grinshtein I. A clean work station — integrated solution of the samples contamination problem during the trace elemental analysis. *Analitika.* 2016;(2(27)):58–68. (In Russ.)
 17. Mahalingam T.R. Metal free clean room for ultra trace analysis. In: *Clean Laboratories and Clean Rooms for Analysis of Radionuclides and Trace Elements.* Vienna: IAEA Publ.; 2003:29–41. Accessed August 27, 2021. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/34/033/34033966.pdf?r=1
 18. Stolboushkina TP, Stakheev AA. Purity of glassware — a key to reliable and accurate measurements. *Al'manakh Sovremennoy Metrologii.* 2018;(14):201–205. (In Russ.)
 19. Welna M, Szymczycha-Madeja A, Pohl P. Quality of the trace element analysis: Sample preparation steps. In: Akyar I, ed. *Wide Spectra of Quality Control.* Rijeka: InTech Janeza Trdine 9; 2011. doi: 10.5772/21290
 20. Darbouret D, Kano I. Ultrapure water blank for boron trace analysis. *J Anal At Spectrom.* 2000;15(10):1395–1399. doi: 10.1039/b001495h

References

