

konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem. Perm; 2018; 113–8 (in Russian).

10. *Waste Classification. Guidance on the classification and assessment of waste*. 2015. Available at: https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/541392/DRAFT_Technical_Guidance_WM3.pdf

11. Stepanenko V.S. Environmental policy in the field of waste management in the EU and in Russia. *NB: Natsional'naya bezopasnost'*. 2012; 2: 48–102. (in Russian).

12. Bortnikov N.S., Gurbanov A.G., Bogatkov O.A., Karamur-zov B.S., Dokuchaev A. Ya., Leksin A.B., Gazeev V.M., Shevchenko A.V. Influence of buried industrial waste from Tyrnyauz tungsten-molybdenum mining complex on the ecological conditions (soil-plant layer) in Elbrus area (Kabardino-Balkar Republic). *Geokologiya, inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya*. 2013; 5: 405–16. (in Russian).

13. Kassimov A.M. Dangerous wastes: general situation and new solutions in the handling of dangerous and toxic waste in the industry of Ukraine. *Ekologicheskii vestnik Severnogo Kavkaza*. 2014; 10(1): 51–7. (in Russian).

14. Kiseleva L.M. Hazardous wastes properties canceled and hazard remains. *Klimat i priroda*. 2014; 2(11): 14–21 (in Russian).

15. Thakur P., Ganguly R., Dhulia A. Occupational Health Hazard Exposure among municipal solid waste workers in Himachal Pradesh, India. *Waste Management*. 2018; 78: 483–9.

16. Ma W., Tai L., Qiao Z., Fu K., Chen G. Contamination source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil around municipal solid waste incinerator: A case study

in North China. *Science of the Total Environment*. 2018; 631–632: 348–57 [DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.011].

Поступила 06.08.2018

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Андрисиунас Алена Мухаматовна (Alyona M. Andrishunas), мл. науч. сотр. лаб. комплексного сан.-гигиенич. анализа и экспертиз ФБУН «ФНЦ МПТ УРЗН». E-mail: ama@fcrisk.ru.

<https://orcid.org/0000-0002-0072-5787>

Андрисиунас Георгий Михайлович (Georgii M. Andrishunas), инженер 1 кат. отд. охраны окружающей среды АО «ОДК-Пермские моторы». E-mail: andrishunas-GM@pmz.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6180-7703>

Максимова Екатерина Вадимовна (Ekaterina V. Maksimova), инж. лаб. методов оценки соответствия и потребительских экспертиз ФБУН «ФНЦ МПТ УРЗН». E-mail: maksimova@fcrisk.ru.

<https://orcid.org/0000-0001-5714-9955>

Костюсова Татьяна Валерьевна (Tatyana V. Kostousova), нач. отд. охраны окружающей среды АО «ОДК-Пермские моторы». E-mail: kostousova-TV@pmz.ru.

Май Ирина Владиславовна (Irina V. May), зам. дир. по науч. раб. ФБУН «ФНЦ МПТ УРЗН», д-р биол. наук, проф. E-mail: may@fcrisk.ru. <http://orcid.org/0000-0003-0976-7016>

УДК 543.51

Уланова Т.С.^{1,2}, Волкова М.В.¹, Стенно Е.В.¹, Недошитова А.В.¹, Вейхман Г.А.¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АЭРОЗОЛЯХ ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ МЕТОДОМ ИСП-МС

¹ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», 82, ул. Монастырская, Пермь, Россия, 614045;

²ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» 29, Комсомольский пр-т, Пермь, Россия, 614990

Разработана новая методика определения 15 редкоземельных элементов (РЗЭ) из одной пробы воздуха рабочей зоны методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В работе приведены условия отбора проб воздуха рабочей зоны и параметры настройки масс-спектрометра Agilent 7500_{cx} (США) для количественного определения 15 РЗЭ в широком диапазоне концентраций. Осуществлен подбор концентраций для построения градуировочных графиков, обоснован выбор и применение внутреннего стандарта для учета матричного эффекта, транспортных помех и повышения точности анализа. Экспериментально определен необходимый оптимальный объем пробы воздуха, а также допустимая скорость отбора. Обоснован выбор аэрозольных фильтров; изучено влияние матрицы на точность анализа методом «введено — найдено», приведены условия пробоподготовки аэрозольных фильтров марок АФА-ХА, АФА-ХП с использованием микроволновой системы, муфельной печи и кислотного растворения в термоблоке. Высокая чувствительность разработанной методики измерений массовых концентраций 15 элементов в воздухе рабочей зоны при отборе 0,1 м³ воздуха методом ИСП-МС с использованием реакционно/столкновительной ячейки с гелием позволяет определять лантан в диапазоне 0,001–25 мг/м³, церий 0,001–10 мг/м³, празеодим 0,0005–10 мг/м³, неодим 0,001–100 мг/м³, самарий 0,0005–100 мг/м³, европий 0,001–50 мг/м³ с погрешностью 21%; иттрий 0,0005–25 мг/м³, гадолиний 0,0001–100 мг/м³, тербий 0,0001–10 мг/м³, диспрозий, гольмий, эрбий 0,0005–50 мг/м³, тулий 0,0005–10 мг/м³, иттербий 0,0005–100 мг/м³, лютеций 0,0001–25 мг/м³ с погрешностью 20–21%.

Определено содержание РЗЭ в воздухе рабочей зоны металлургического предприятия на рабочих местах, мг/м³: лантан — 0,003–0,0019, церий — 0,00065–0,0036, празеодим — 0,00006–0,00034, неодим — 0,00002–0,0009, самарий — 0,00001–0,00006, европий — 0,000008–0,00001, гадолиний — 0,00002–0,000034, иттрий — менее 0,00001; тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций менее — 0,000007.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS); редкоземельные элементы; воздух рабочей зоны; металлургическое предприятие.

Для цитирования: Уланова Т.С., Волкова М.В., Стенно Е.В., Недошитова А.В., Вейхман Г.А. Определение содержания редкоземельных элементов в аэрозолях воздуха рабочей зоны металлургического предприятия методом ИСП-МС. *Мед. труда и пром. экол.* 2018. 10:28–33. <http://dx.doi.org/10.31089/1026-9428-2018-10-28-33>

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Tatyana S. Ulanova^{1,2}, Marina V. Volkova¹, Elena V. Stenno¹, Anna V. Nedoshitova¹, Galina A. Veikhman¹

ASSESSMENT OF RARE EARTH ELEMENTS BY ICP-MS IN WORKPLACE AIR OF METALLURGICAL ENTERPRISE

¹Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, 82, Monastyrskaya Str., Perm, Russia, 614045;

²Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolskiy Ave., Perm, Russia, 614990

The authors specified a new method to assess 15 rare earth elements in one workplace air sample by mass spectrometry with inductively coupled plasma. The article contains conditions of workplace air sampling and settings of mass spectrometer Agilent 7500cx (USA) for quantitative assessment of 15 rare earth elements in wide range of concentrations. The authors selected concentrations to build calibration curves, justified a choice and use of internal standard for consideration of matrix effect, transport disturbances and more precise analysis. Experiments helped to evaluate necessary optimal volume of air sample and allowable speed of sampling, to justify choice of aerosol filters, to study matrix influence on analysis accuracy by «input-found» method, to set conditions of preparing aerosol filters of AFA-HA, AFA-HP types with use of microwave system, muffle furnace and acid dissolution in thermal chamber. High sensitivity of the specified method measuring mass concentrations of 15 elements in workplace air, when sampling 0,1 m³ of air by ICP-MS method with use of reaction collisional cell with helium, enables to detect lanthanum in range of 0,001–25 mg/m³, cerium — 0,001–10 mg/m³, praseodymium — 0,0005–10 mg/m³, neodymium — 0,001–100 mg/m³, samarium — 0,0005–100 mg/m³, europium — 0,001–50 mg/m³ with 21% error; yttrium — 0,0005–25 mg/m³, gadolinium — 0,0001–100 mg/m³, terbium — 0,0001–10 mg/m³, dysprosium, holmium, erbium — 0,0005–50 mg/m³, thulium — 0,0005–10 mg/m³, ytterbium — 0,0005–100 mg/m³, lutetium — 0,0001–25 mg/m³ with 20–21% error.

Content of rare earth elements in workplace air of metallurgic enterprise at workplaces, mg/m³: lanthanum 0,003–0,0019, cerium 0,00065–0,0036, praseodymium 0,00006–0,00034, neodymium 0,00002–0,0009, samarium 0,00001–0,00006, europium 0,000008–0,00001, yttrium under 0,00001, gadolinium 0,00002–0,000034, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium under 0,000007.

Key words: mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS); rare-earth elements; workplace air; metallurgical industry

For citation: Ulanova TS, Volkova M.V., Stenno E.V., Nedoshitova A.V., Veikhman G.A. Assessment of rare earth elements by ICP-MS in workplace air of metallurgical enterprise. *Med. truda i prom. ekol.* 2018. 10:28–33. DOI: <http://dx.doi.org/10.31089/1026-9428-2018-10-28-33>

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

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

РЗЭ — группа металлов, включающая лантан, лантаноиды (церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций), а также скандий и иттрий, ввиду особых свойств (ферромагнетизм, сверхпроводимость и т. д.) обладающие широкой сферой применения. РЗЭ используются в автомобильных каталитических нейтрализаторах, катализаторах крекинга и других химических процессах, при получении металлургических сплавов в качестве легирующих добавок, для производства люминофоров, в производстве волоконной оптики, лазеров и т. п. [1].

Значительный рост темпов потребления РЗЭ приводит к возрастанию темпов производства и росту нагрузки на занятых на производстве рабочих. При поступлении в организм ряд РЗЭ образуют труднорастворимые соединения, откладываются в костной ткани; ряд элементов накапливаются в мягких тканях и печени. При поступлении в организм РЗЭ нарушают обмен нуклеиновых кислот, ингибируя ферменты обмена кальция, АТФ и АДФ. Выводятся лантаноиды очень медленно, в течение нескольких лет, что связано с их биоаккумуляцией [2–4].

Соединения РЗЭ относятся к III — IV классам опасности, в воздухе рабочей зоны находятся в виде аэрозолей. В Российской Федерации максимально разовые ПДК для воздуха рабочей зоны установлены для церия 5 мг/м³, самария 5 мг/м³, иттрия 2 мг/м³¹. Для прочих РЗЭ установ-

лены ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ): лантан, празеодим, неодим, европий — 6 мг/м³, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций — 4 мг/м³².

В РФ существуют утвержденные методики измерения содержания РЗЭ в воздухе рабочей зоны, основанные на методах спектрографии³, фотометрии⁴, пламенной фотометрии⁵, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой⁶. Актуальной темой является разра-

ботки потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России; 2003.

² ГН 2.2.5.2308–07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора; 2008: 59.

³ МУ 2240-80. Методические указания на спектрографическое определение окислов индивидуальных редкоземельных металлов в воздухе. М.: Минздрав СССР; 1980.

⁴ МУК № 2250-80. Методические указания на фотометрическое определение двуокиси церия в воздухе. М.: Минздрав СССР; 1980.

⁵ МУК № 5913-91. Методические указания по фотометрическому измерению концентраций самария в воздухе рабочей зоны. М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора РФ; 1994.

⁶ МУ № 2011-79. Методические указания на пламеннофотометрическое определение окиси иттрия в воздухе. М.: Минздрав СССР; 1979.

ботка высокочувствительной методики определения всех РЗЭ из одной пробы одновременно в широком диапазоне концентраций. Международный стандарт ИСО 30011:2010 регламентирует использование метода ИСП-МС для анализа растворов, приготовленных из проб аэрозольных частиц в воздухе рабочей зоны, однако в перечень металлов включен только иттрий⁷. Несмотря на очевидные преимущества метода ИСП-МС, в доступной литературе практически отсутствуют данные о содержании РЗЭ в образцах воздуха рабочей зоны. Вероятно, это связано с некоторой закрытостью промышленных разработок. Имеются литературные данные об определении содержания РЗЭ в атмосферном воздухе методом ИСП-МС [5–9].

Цель работы — разработка и апробация методики определения редкоземельных элементов в воздухе рабочей зоны методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Материалы и методы. Количественное определение элементов в пробах воздуха осуществлялось на квадрупольном масс-спектрометре с октопольной реакционно/столкновительной ячейкой (ORS). Скорость подачи образца в распылительную камеру составляла 0,4 мл/мин. Масс-спектрометр оснащен плазменной горелкой с диаметром инжекторной трубки 2,5 мм. При разработке методики использовался жидкий аргон высокой чистоты (99,998%; ТУ-2114-005-00204760-99). Максимальная скорость потока аргона составляла 20 л/мин, давление в канале подводки газа — 700 ± 20 кПа, $T_{\text{плазмы}} = 8000\text{--}10000$ К. Для достижения максимальной чувствительности во всем диапазоне масс и получения наиболее высокого отношения сигнал-фон использовался раствор Li, Mg, Y, Ce, Tl, Co в 2% азотной кислоте с концентрацией 1 мкг/л для каждого элемента. Соотношения $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$ составляли $<1,5\%$, а для $^{140}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}^+ < 5\%$. Диапазон сканирования масс составлял 2–260 а.е.м. Пределы обнаружения для $\text{Be} \leq 1,5$ нг/л, $\text{In} \leq 0,5$ нг/л, $\text{Bi} \leq 0,5$ нг/л. Чувствительность определения составляла для $^7\text{Li} \leq 30 \cdot 10^6$, $^{88}\text{Sr} \leq 80 \cdot 10^6$, $^{205}\text{Tl} \leq 140 \cdot 10^6$ имп./с на 1 мкг/л. Кратковременная стабильность (20 минут) характеризовалась среднеквадратическим отклонением (СКО) $\leq 3\%$, а для долговременной стабильности (2 часа) СКО $\leq 4\%$. Уровень фона на массе 9 составлял <5 имп./с, скорость работы детектора ≤ 100 мкс на 1 ион. Перед проведением анализа проводилась настройка прибора в режиме No Gas (без газа — реактанта). Установлено оптимальное значение расстояния горелки от отбирающего конуса (7,2 мм), обеспечивающее высокую чувствительность прибора и низкий уровень фоновых спектров. После достижения достаточной чувствительности работы прибора в стандартном режиме масс-спектрометр переключался в режим работы с реакционной/столкновительной ячейкой (ORS). Для обеспечения эффективной работы ячейки и удаления мешающих полиатомных наложений необходимо установить оптимальную скорость потока газа — реактанта (гелия). Максимальное подавление фоновых сигналов при достижении оптимальной чувствительности наблюдалось при значении скорости потока гелия равном 4,5 мл/мин.

Рабочие стандартные градуировочные растворы готовились из многоэлементного стандартного раствора, содержащего 10 мкг/мл элементов: лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, иттрий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лю-

теций в 5%-ном водном растворе HNO_3 . Концентрации градуировочных растворов для определения РЗЭ составили 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 25; 50,0; 100 мкг/л. Для приготовления градуировочных растворов использовалась особая чистая азотная кислота (69%).

В качестве внутреннего стандарта (ВС) использовался ^{115}In с концентрацией 10 мкг/мл в 2%-ном водном растворе HNO_3 .

Разработка методики определения, результаты исследования и их обсуждение. *Отбор проб, выбор фильтров.* Для отбора проб воздуха использовались аэрозольные фильтры АФА (ТУ 951892–89, Россия) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 15202–1–2014⁸. Фильтры АФА предназначены для улавливания твердых и жидких аэрозольных примесей. Для определения разовой концентрации РЗЭ проба воздуха аспирировалась через фильтры АФА-ХП–20 или АФА-ХА–20 аспиратором ПУ–3Э («12», ТУ 4215–000–11696625–2003⁹, Россия) в объеме около 100 дм³ в зоне дыхания рабочего при характерных производственных условиях. Время отбора проб воздуха — 15 мин. За указанный период может быть отобрана одна или несколько последовательных проб. После отбора фильтр сворачивается четверо экспонированной поверхностью внутрь, маркируется, помещается в конверт из кальки и в полиэтиленовый пакет.

Необходимый объем протянутого воздуха при определении малых концентраций зависит от содержания исследуемого элемента в фильтрующем материале. Содержание элементов в фильтрах должно быть минимальным, т. к. оно может внести существенный вклад в холостую пробу, от результата анализа которой зависит нижний предел обнаружения массовых концентраций элементов в воздухе. В холостых пробах фильтров АФА-ХП, АФА-ВП, АФА-ХА наименьшее содержание РЗЭ определено в фильтрах АФА-ХП. Пределы обнаружения (LOD) были рассчитаны по 3σ-критерию для фильтров АФА-ХП и составили 0,0006 мкг/л для Tm и Lu; 0,0009 мкг/л для Tb; 0,03 мкг/л для Pr, Eu, Gd, Dy, Yb, Er; 0,06 мкг/л для Ho и Eг; 0,02 мкг/л для Y, Nd, Sm, Pm. LOD для La составил 0,063 мкг/л, для Ce 0,105 мкг/л.

Пробоподготовка. Пробоподготовка осуществлялась способами кислотного растворения, микроволнового разложения или методом «сухого» озоления в муфельных печах.

Разложение проб осуществлялось в муфельной печи ПДП–18М (ТУ 3443–001–3630408, Россия), использовались фильтры АФА-ХП и АФА-ВП. Фильтры помещались в кварцевые стаканчики (ТУ 21–23–238¹⁰, Россия), приливались 0,1 мл этилового спирта, добавлялся 0,2 мл 20% раствора аммония сульфата в деионизованной воде. Стаканчики устанавливались в холодную муфельную печь. Выдерживались при температуре около 100 °С в течение 40–60 мин, далее при температуре 250 °С в течение 40–60 мин, далее озолялись при температуре 450–500 °С в течение 3–3,5 часа. Образовавшаяся зола смачивалась 0,3–0,5

⁸ ГОСТ Р ИСО 30011-2017. Воздух рабочей зоны. Определение содержания металлов и металлоидов в частицах, взвешенных в воздухе с применением масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М.: Стандартинформ; 2017.

⁹ ГОСТ Р ИСО 15202-1-2014. Воздух рабочей зоны. Определение содержания металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Ч. 1. Отбор проб. М.: Стандартинформ; 2015.

¹⁰ ТУ 4215-000-11696625-2003. Аспираторы типа ПУ.

⁷ МИ № 41-515. Методика измерений РЗЭ в воздухе рабочей зоны атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой. Available at: http://www.fundmetrology.ru/06_metod/2view.aspx?id=25190.

Таблица 1

Диапазоны измерений РЗЭ в воздухе и растворах проб, показатель точности методики измерений
Ranges of rare earth elements in air and solutions of samples, indicator of measurement method precision

Элемент	Масса изотопов	Диапазон измерений в анализируемом растворе, мкг/дм ³	Диапазон измерений в воздухе, мг/м ³	Показатель точности методики измерений при $p=0,95, \pm d_{\text{д}},\%$
Лантан	139	от 1,0 до 25	от 0,001 до 25	21
Церий	140	от 1,0 до 10	от 0,001 до 10	
Празеодим	141	от 0,5 до 10	от 0,0005 до 10	
Неодим	144, 146	от 1,0 до 100	от 0,001 до 100	
Самарий	147	от 0,5 до 100	от 0,0005 до 100	
Европий	153	от 1,0 до 50	от 0,001 до 50	
Гадолиний	157	от 0,1 до 100	от 0,0001 до 100	20
Тербий	159	от 0,1 до 10	от 0,0001 до 10	
Диспрозий	163	от 0,5 до 50	от 0,0005 до 50	
Гольмий	165	от 0,5 до 10	от 0,0005 до 50	
Эрбий	167	от 0,5 до 50	от 0,0005 до 50	
Тулий	169	от 0,5 до 10	от 0,0005 до 10	
Иттербий	172,173	от 0,5 до 100	от 0,0005 до 100	
Лютеций	175	от 0,1 до 25	от 0,0001 до 25	
Иттрий	89	от 0,5 до 25	от 0,0005 до 25	

Таблица 2

Содержание РЗЭ в воздухе рабочей зоны металлургического предприятия
Rare earth elements content of workplace air in metallurgic enterprise

Элемент	Место отбора, концентрация, мг/м ³			
	Точка № 1	Точка № 2	Точка № 3	Точка № 4
	Затяжка и размол лопарита	Аппаратчик перегонки	Загрузка технических хлоридов	Получение суммарных карбонатов РЗЭ
Иттрий	<0,00001	<0,00001	<0,00001	<0,00001
Лантан	0,00030	0,0014	0,0012	0,0019
Церий	0,00065	0,0032	0,0025	0,0036
Празеодим	0,00006	0,00030	0,00023	0,00034
Неодим	0,00002	0,0007	0,00054	0,0009
Самарий	0,00001	0,00005	0,00004	0,00006
Европий	<0,000007	0,000008	0,000007	0,00001
Гадолиний	<0,000007	0,000026	0,00002	0,000034
Тербий	<0,000007	<0,000007	<0,000007	<0,000007
Диспрозий	<0,000007	<0,000007	<0,000007	<0,000007
Гольмий	<0,000007	<0,000007	<0,000007	<0,000007
Эрбий	<0,000007	<0,000007	<0,000007	<0,000007
Тулий	<0,000007	<0,000007	<0,000007	<0,000007
Иттербий	<0,000007	<0,000007	<0,000007	<0,000007
Лютеций	<0,000007	<0,000007	<0,000007	<0,000007

мл концентрированной азотной кислоты (плотность 1,415 г/см³), нагревалась на песчаной бане и упаривалась до состояния влажных солей. После охлаждения остаток растворялся в 5 мл 1%-ной азотной кислоты, объем доводился до 10 мл 1%-ной азотной кислотой.

Микроволновое разложение проб проводилось в системе микроволнового разложения SW-4. Разложение проводилось во фторопластовых автоклавах. Фильтры АФА-ХА помещались во фторопластовые стаканы (или кварцевые вкладыши), добавлялись 10 мл концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,415 г/см³), выдерживались 10 минут при комнатной температуре, после чего пробы минерализовались в микроволновой системе при температуре

150 °С в течение 5 мин и давлении 40 бар, затем в течение 5 мин при температуре 170 °С и давлении 40 бар. После остывания в течение 20 мин объем пробы доводился до 10 мл деионизованной водой. Перед измерением проводилось дополнительное разбавление в 10 раз.

Кислотное растворение проводилось в термоблоке, для разложения использовались фильтры типа АФА-ХП, АФА-ХА, АФА-ВП. Фильтр помещался в пробирки для термоблока, добавлялись 4,0 мл концентрированной азотной кислоты, выдерживался около 2,5–3 часов при температуре 95 °С. После охлаждения объем доводился до 10 мл деионизованной водой. Перед измерением проводилось дополнительное разбавление в 10 раз.

При сравнении различных способов пробоподготовки для фильтров с известной концентрацией элементов ($C=1\text{мкг/л}$) получены результаты, погрешность которых не превышает 14% для всех способов пробоподготовки.

Контроль результатов измерений. Для контроля результатов измерения использовался стандартный образец ГСО 9237–2008 (СО КООМЕТ 0093–2010-RU, ИГХ СО РАН, Иркутск, РФ). Стандартный образец (СО) изготовлен из золы уноса от сжигания бурого угля Б–2 (ГОСТ 25543–88¹¹) и представляет собой порошок материала с размерами частиц не более 0,08 мм, аттестованное значение СО для РЗЭ определялось межлабораторным экспериментом в 20 лабораториях с применением 10 методов, в том числе ИСП–МС. Были взяты навески 25 и 50 мг. В эксперименте были использованы 3 варианта пробоподготовки. Аналитическая степень извлечения аналита при подготовке проб должна составлять $90\pm 10\%$ в соответствии с ГОСТ Р ИСО 30011–2017¹². Степень извлечения лантаноидов и иттрия при подготовке проб методами микроволнового разложения и кислотного растворения/экстракции в термоблоке составляет от 81 до 100%, что соответствует требованиям ГОСТ. При подготовке проб методом сухого озоления с применением муфельной печи извлечение из образца золы составило от 55 до 86%. Одновременно проведен анализ проб данного СО с добавкой измеряемых элементов (1,0 мкг на анализируемую пробу). Добавка обнаружена в количестве от 87 до 120% внесенного.

Метрологическая аттестация методики измерения

Метрологическая аттестация методики определения элементов в воздухе рабочей зоны проведена в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–1÷ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002¹³. Для оценки точности метода проводился эксперимент по внесению известных количеств раствора стандартного образца на фильтр в 7–12 повторениях. Расчет выполнен для рабочей пробы и пробы с добавкой. Метод

¹¹ ТУ 21-23-238-88. Приборы, аппараты и оборудование специального назначения из прозрачного кварцевого стекла повышенного качества.

¹² ГОСТ Р ИСО 30011-2017. Воздух рабочей зоны. Определение содержания металлов и металлоидов в частицах, взвешенных в воздухе с применением масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М.: Стандартинформ; 2017: 32.

¹³ ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. М.: Стандартинформ; 2009: 24. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. М.: Стандартинформ; 2009: 42. ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений. М.: Стандартинформ; 2009: 29.

ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. М.: Стандартинформ; 2009: 22.

ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений. М.: Стандартинформ; 2009: 49.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. М.: Стандартинформ; 2009: 42.

дика определения содержания РЗЭ в воздухе рабочей зоны обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в табл. 1.

Апробация методики. Исследования воздуха рабочей зоны на содержание РЗЭ проводилось на крупном металлургическом предприятии, занимающемся производством магния, химической и редкоземельной продукции для высокотехнологичных отраслей. Основным видом сырья для производства соединений РЗЭ является лопарит — минерал подкласса сложных оксидов. Лопаритовый концентрат по массе содержит около 8–10% $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$, 39–40% TiO_2 , 32–34% $(\text{Ce,La} \dots)_2\text{O}_3$, а также CaO , Na_2O , K_2O , SrO , оксиды Fe и Al, ThO_2 . Среди редкоземельных элементов в лопарите преобладает цериевая группа, а именно оксиды церия и лантана [10]. Было исследовано 4 рабочих места.

Для определения разовой концентрации проба воздуха аспирировалась через фильтры АФА-ХА–20 аспиратором ПУ–3Э в течение 15 минут в зоне дыхания рабочего при характерных производственных условиях. Общий объем отобранной пробы — около 1500 дм^3 . Холостой пробой служили неэкспонированные фильтры из той же партии.

В процессе выполнения исследований установлено, что наибольшие концентрации в воздухе рабочей зоны (табл. 2) определены для церия и лантана, что объясняет их преобладание в исходном сырье (лопарите).

При измерении концентрации редкоземельных элементов в воздухе рабочей зоны металлургического предприятия превышение установленных ПДК и ОБУВ не установлено.

Выводы:

1. Разработана новая высокочувствительная методика определения РЗЭ в воздухе рабочей зоны, позволяющая дополнить существующую методическую базу и определять 15 элементов из одной пробы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

2. Оптимизированы условия отбора проб воздуха рабочей зоны, отработаны оптимальные условия пробоподготовки и настройки масс-спектрометра Agilent 7500сх, достигнуто количественное определение РЗЭ в широком диапазоне концентраций. Погрешность составляет 20–21% в зависимости от определяемого элемента.

3. Результаты оценки содержания РЗЭ в воздухе рабочей зоны металлургического предприятия в свидетельствовали об отсутствии нарушений гигиенических нормативов (ПДК и ОБУВ) исследованных химических примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (пп. 1,3,4,6–9 см. REFERENCES)

2. Барашков Г.К. Медицинская бионеорганика. Основы, аналитика, клиника. М.: Бином; 2011.

5. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А. и др. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007; 73(1): 12–22.

10. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия; 1991.

REFERENCES

1. Rare Earth Elements. Commodity profile by British Geological Survey. 2011. Available at: <https://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/search/home>.

2. Barashkov G.K. Medical inorganic. Basics, Analytics, Clinic. Moscow: Binom; 2011 (in Russian).

3. Hao Z. et al. Levels of rare earth elements, heavy metals and uranium in a population living in Baiyun Obo, Inner Mongolia, China: A pilot study. *Chemosphere*. 2015; 128: 161–70.

4. Pagano G. et al. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements — Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2015; 115: 40–8.

5. Karandashev V.K., Turanov A.N., Orlova T.A. et al. Use of mass spectrometry with inductively coupled plasma method for element analysis of surrounding medium objects. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2007; 73(1): 12–22 (in Russian).

6. Celo V., Dabek-Zlotorzynska E., Mathieu 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 J*. 2010; 3: 143–52.

7. Celo V., Dabek-Zlotorzynska E. et al. An improved method for determination of lanthanoids in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with high matrix introduction system. *Analitica Chimica Acta*. 2011; 706: 89–96.

8. Celo V., Dabek-Zlotorzynska E., Zhao J., Bowman D. Concentration and source origin of lanthanoids in the Canadian atmospheric particulate matter: a case study. *Atmospheric Pollution Research*. 2012; 3: 270–8.

9. 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: 40–9.

10. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgy of rare metals*. Moscow: Metallurgiya, 1991 (in Russian).

Поступила 06.08.2018

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Уланова Татьяна Сергеевна (Tatyana S. Ulanova),

а-р биол. наук, зав. отд. химико-аналитич. методов исследования ФБУН «ФНЦ МПТ УРЗН», проф. каф. охраны окружающей среды ФБГОУ ВО «ПНИПУ». E-mail: ulanova@fcrisk.ru. <http://orcid.org/0000-0002-9238-5598>

Волкова Марина Валерьевна (Marina V. Volkova),

химик лаб. методов элементного анализа ФБУН «ФНЦ МПТ УРЗН». E-mail: volkova@fcrisk.ru. <http://orcid.org/0000-0002-0600-4075>

Стенно Елена Вячеславовна (Elena V. Stenno),

зав. лаб. методов элементного анализа ФБУН «ФНЦ МПТ УРЗН». E-mail: stenno@fcrisk.ru. <http://orcid.org/0000-0001-5772-2379>

Недошитова Анна Владимировна (Anna V. Nedoshitova),

вед. химик лаб. методов элементного анализа ФБУН «ФНЦ МПТ УРЗН». E-mail: nav@fcrisk.ru. <http://orcid.org/0000-0001-6514-7239>

Вейхман Галина Ахметовна (Galina A. Veikhman),

вед. науч. сотр. лаб. методов элементного анализа ФБУН «ФНЦ МПТ УРЗН», канд. фарм. наук. E-mail: veikhman_ga@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-8490-7624>

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

УДК 616.12.-008.331.1-02:613.863:613.6

Носов А.Е., Власова Е.М., Байдина А.С., Алексеев В.Б.

ИЗОЛИРОВАННАЯ ОФИСНАЯ ГИПЕРТОНИЯ (ГИПЕРТОНИЯ «БЕЛОГО ХАЛАТА») В КЛИНИКЕ МЕДИЦИНЫ ТРУДА (аналитический обзор)

ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», ул. Монастырская, 82, Пермь, Россия, 614045

Артериальная гипертония представляет значимую проблему при экспертизе профпригодности у работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда. При принятии экспертных решений необходимо учитывать медицинские противопоказания, интерпретация которых может представлять определенные трудности в практической работе. Систематизированы литературные данные по диагностике и клинической значимости изолированной офисной артериальной гипертонии (АГ; гипертонии «белого халата»).

Ключевые слова: изолированная офисная артериальная гипертония; экспертиза профпригодности, трудовой прогноз. **Для цитирования:** Носов А.Е., Власова Е.М., Байдина А.С., Алексеев В.Б. Изолированная офисная гипертония (гипертония «белого халата») в клинике Медицины труда (аналитический обзор). *Мед. труда и пром. экол.* 2018. 10:33–38. <http://dx.doi.org/10.31089/1026-9428-2018-10-33-38>

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Alexandr E. Nosov, Elena M. Vlasova, Anastasiya S. Baydina, Vadim B. Alekseev
ISOLATED OFFICE HYPERTENSION («WHITE COAT» HYPERTENSION) IN OCCUPATIONAL MEDICINE (ANALYTIC REVIEW)

Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies, 82, Monastyrskaya Str., Perm, Russia, 614045