Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Микроволновая минерализация проб воздушной среды

Методические указания
МУК 4.1.3558—19

Издание официальное

Москва • 2019

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Микроволновая минерализация проб воздушной среды

Методические указания
МУК 4.1.3558—19

ББК 51.21
О-62

О-62 **Определение** металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Микроволновая минерализация проб воздушной среды: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2019.—12 с.

ISBN 978–5–7508–1714–6

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Н. Е. Федорова, М. В. Егорова, М. С. Гречина, А. С. Родионов, С. В. Скупневский).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 10 октября 2019 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 30.12.19

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75

Тираж 100 экз. Заказ 31

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 633-86-59

© Роспотребнадзор, 2019

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
10 октября 2019 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Микроволновая минерализация проб воздушной среды

Методические указания МУК 4.1.3558—19

I. Общие положения и область применения

1.1. Настоящие методические указания по методам контроля (далее – МУК) устанавливают порядок применения метода микроволновой минерализации проб аэрозолей, отобранных на аналитические аэрозольные фильтры, для последующего определения содержания металлов в воздухе методами атомной спектрометрии (атомно-абсорбционной спектрометрией с пламенной и электротермической атомизацией, с использованием техники генерации гидридов), могут быть использованы в комбинации с методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и вольтамперометрии.

1.2. МУК предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, осуществляющих контроль загрязнения воздушной среды, а также могут быть использованы организациями, осуществляющими исследования в области загрязнения воздушной среды.

1.3. МУК носят рекомендательный характер.

II. Принцип метода

2.1. Микроволновая минерализация представляет собой кислотную минерализацию при повышенном давлении с использованием микроволнового способа нагрева и является физико-химическим методом по-

лучения раствора следовых элементов пробы, используемым при подготовке пробы к определению этих элементов в соответствии со стандартизованными методиками.

Механизм взаимодействия микроволнового излучения с веществом заключается в поглощении последним энергии электромагнитного излучения и рассеянии ее в виде тепла. Поглощение микроволнового излучения приводит к возрастанию температуры в объеме вскрываемой пробы, ускорению происходящих в растворах процессов массопереноса, диффузии, а также химических взаимодействий с участием растворителя.

Отобранные для исследования пробы минерализуют при повышенной температуре и давлении с использованием микроволнового способа нагрева в герметичном сосуде, выдерживающем высокое давление.

III. Оборудование, реактивы и материалы

3.1. Оборудование

Микроволновая система пробоподготовки классического камерного типа, снабженная датчиками для контроля давления и температуры с набором стаканов-лайнеров. Допустимо и возможно использование систем микроволновой подготовки проб с одним прямым датчиком контроля температуры (термопары) в контрольном сосуде	
Установка для дистилляции воды любого типа	
Установка для получения деионизированной воды любого типа	
Орбитальный шейкер любого типа	
Баня ультразвуковая любого типа	
Стандартная лабораторная стеклянная и фарфоровая посуда, включая:	
мерные колбы, цилиндры, пробирки	ГОСТ 1770
пипетки	ГОСТ 29227
стаканы, воронки химические	ГОСТ 25336
стеклянные палочки	
Сосуды для хранения проб из полипропилена, полиэтилена или фторопласта, например, полифторэтиленпропилена, с навинчивающимися крышками, любого типа. Материал сосудов и крышки не должен вызывать загрязнения	

проб элементами и по возможности быть бесцветным
Кислоторастворимые аналитические аэрозольные фильтры из ацетилцеллюлозного материала и (или) фильтры на основе перхлорвинила
Аспирационное устройство любого типа
Фильтродержатели
Груша резиновая любого типа
Пинцет из полимерного материала

Примечание: Для снижения контаминации все оборудование и элементы приборов, непосредственно контактирующие с пробой, тщательно обрабатывают азотной кислотой (пункты 7.3—7.4), затем промывают водой.

3.2. Реактивы

Вода для анализа: дистиллированная или вода бидистиллированная, или вода деионизованная,	ГОСТ 6709
или вода для лабораторного анализа 1 степени чистоты,	ГОСТ Р 52501
или вода, полученная с помощью установки для получения воды высокой степени чистоты. Качество воды для анализа проверяют согласно пункту 7.2	
Азотная кислота концентрированная (водный раствор массовой долей не менее 65 %, плотностью около 1,4 г/см^3), осч – для приготовления растворов и подготовки проб	ГОСТ 11125
Азотная кислота, хч – используется при приготовлении раствора для подготовки посуды по пункту 7.1	ГОСТ 4461
Перекись водорода концентрированная (водный раствор массовой долей не менее 30 %), хч	ГОСТ 10929

Примечание. Концентрация определяемых элементов в используемых реактивах и воде должна быть настолько мала, чтобы не оказывать влияния на результаты испытаний.

Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки (например, ультрачистая азотная кислота 69 % для анализа следов металлов на уровнях мкг/дм^3 в упаковке из фторированного полимера, гарантирующей качество кислоты и отсутствие загрязнения реактива определяемым аналитом).

IV. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на систему микроволновой пробоподготовки.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Организация обучения работников безопасности труда осуществляется по ГОСТ 12.0.004. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ), установленных в соответствии с законодательством в области обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения[1].

4.3. Перед началом работы с аппаратом для минерализации под давлением следует внимательно ознакомиться с инструкциями по его эксплуатации и технике безопасности. Особое внимание следует обратить на риск отравления персонала лаборатории окислами азота.

4.4. При работе с микроволновой установкой персонал должен использовать средства индивидуальной защиты: резиновые перчатки, защитную маску, лабораторный халат.

4.5. Не допускается нахождение персонала на расстоянии менее 1,5 м от работающей установки.

V. Требования к квалификации операторов

5.1. Процедуру минерализации в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы в химической лаборатории, освоивший данную методику и правила техники безопасности.

VI. Условия проведения минерализации

6.1. При подготовке к выполнению процедуры минерализации, а также при ее проведении необходимо соблюдать условия, установленные в руководствах по эксплуатации или в паспортах используемого оборудования.

6.2. Приготовление растворов проводят при температуре окружающей среды от 15 до 25 °С и относительной влажности не более 80 %.

---

[1] ГН 2.2.5.3532—18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»; ГН 2.2.5.2308—07 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

6.3. Все растворы, если это не оговорено особо, следует хранить при комнатной температуре в закрытых емкостях из полимерных материалов.

VII. Подготовка к выполнению процедуры

Подготовка посуды

7.1. Всю используемую лабораторную посуду предварительно промывают раствором азотной кислоты (приготовленной по пунктам 7.3—7.4) и затем большим количеством водопроводной и (или) дистиллированной воды и ополаскивают водой для анализа. Не допускается обрабатывать посуду смесями, содержащими соединения хрома.

Сильно загрязненную посуду (например, посуду, в которой хранились пробы с высоким содержанием элементов) отмывают принятым в лаборатории способом, а затем замачивают в растворе азотной кислоты (приготовленной по пунктам 7.3—7.4) на 24 ч, после чего ополаскивают водой для анализа не менее трех раз.

Контроль чистоты реактивов

7.2. Для контроля чистоты воды для анализа и азотной кислоты проводят измерения фонового раствора для градуировки в соответствии с методикой последующего анализа. Результаты контроля считают положительными, если массовая концентрация определяемого элемента в этом растворе меньше нижней границы установленного диапазона измерений для выбранного метода анализа. При неудовлетворительных результатах контроля находят и устраняют причины загрязнений реактивов, принимают дополнительные меры по их очистке или используют реактивы и материалы более высокой чистоты.

Приготовление раствора для обработки посуды

7.3. Один объем концентрированной азотной кислоты добавляют при перемешивании к одному объему дистиллированной воды. Раствор используют для мытья лабораторной посуды. Срок хранения раствора не ограничен.

7.4. Смесь концентрированной азотной кислоты с водой (1 : 9 по объему) используют для замачивания лабораторной посуды. Срок хранения раствора не ограничен.

Отбор и условия хранения проб

7.5. Отбор проб воздуха осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.3.01. Воздух отбирают путем аспирации через анали-

тические аэрозольные фильтры. При выборе типа фильтров предпочтение следует отдать кислоторастворимым аналитическим аэрозольным фильтрам из ацетилцеллюлозного материала. С учетом аналитических возможностей применяемого оборудования для анализа следовых количеств элементов, например, атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией, для обеспечения количественного обнаружения наиболее часто определяемых металлов на уровнях ниже половины предельно допустимых концентраций для атмосферного воздуха время отбора должно составлять не менее 20 минут при скорости аспирации не менее 4—5 $дм^3$/мин.

Экспонированные фильтры помещают в полиэтиленовые пакеты, хранят при комнатной температуре.

Срок хранения экспонированных фильтров в герметичном пакете не ограничен.

VIII. Подготовка системы для минерализации к работе

8.1. Подготовку системы к работе проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации.

Перед началом работы необходимо:

– провести внешний осмотр микроволновой системы, обеспечить чистоту внутреннего пространства, провести проверку на герметичность (не зажаты ли между дверью и стенкой какие-либо посторонние предметы) во избежание утечки микроволнового излучения в процессе работы;

– проверить состояние рам, контейнеров и всех сопутствующих компонентов (должны быть неповрежденными и сухими).

IX. Проведение минерализации

Подготовка пробы

9.1. Экспонированный фильтр осторожно извлекают из защитного бумажного кольца и при помощи пластикового пинцета помещают во фторопластовый стакан-лайнер, входящий в комплект системы для микроволновой минерализации. При помощи пинцета и стеклянной палочки осторожно складывают фильтр в несколько раз внутри стакана и добавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты для фильтров площадью 20 $см^2$. При использовании фильтров меньшей площади поверхности объем кислоты может быть снижен до 4 $см^3$.

Для предотвращения цементирования материала пробы на стенках сосуда и достижения полного смешивания пробы с кислотой добавляют небольшое количество (до 0,5 $см^3$) перекиси водорода. Работы проводят в вытяжном шкафу.

9.2. Емкость с пробой выдерживается до окончания протекания бурной реакции и после этого реакционный сосуд устанавливают в специальное устройство (контейнер) для помещения в микроволновую печь в соответствии с техническим описанием системы.

Установка контейнеров в микроволновую печь

9.3. Для обеспечения оптимальных условий микроволнового разложения при размещении контейнеров в микроволновой установке классического камерного типа следует придерживаться следующих рекомендаций.

9.4. Равномерно располагать контейнеры на поворотном столике микроволновой печи микроволновой печи.

9.5. Для каждого цикла минерализации помещать в контейнеры пробы одного типа, равной массы и объема.

9.6. В каждом блоке контейнеров, устанавливаемых в камеру печи для проведения минерализации, должен присутствовать по крайней мере один контрольный контейнер.

9.7. Исследование холостых проб следует проводить в отдельном цикле минерализации, так как отсутствие в них объекта минерализации создает отличные от анализируемых реальных проб условия разложения.

Режим минерализации

9.8. Выбор условия микроволнового разложения фильтрующего материала зависит от его состава. Так, фильтры на основе ацетилцеллюлозы растворимы в кислоте, фильтры на основе перхлорвинила гидрофобны и устойчивы к действию минеральных кислот. Приведенные в таблице режимы минерализации в две стадии с постепенным повышением температуры и давления позволяют для фильтров из целлюлозы добиться их полного разложения (таблица).

Таблица

Условия микроволнового разложения кислоторастворимых фильтров

Стадия	Максимальная температура, °С	Максимальное давление, атм.	Время выдержки, мин
I	120	5	2
II	150	10	6

Охлаждение контейнеров

9.9. С целью снижения давления внутри сосуда для минерализации его охлаждают в закрытом состоянии, не вынимая из установки для минерализации, до температуры близкой к комнатной. Среднее время ох-

лаждения зависит от программы разложения и характера минерализуемой пробы и составляет 30—40 минут.

Подготовка минерализата к анализу

9.10. Охлажденный сосуд с минерализованной пробой извлекают из рамки и помещают в вытяжной шкаф, открывают и выдерживают до прекращения видимого выделения коричневого дыма. Для ускорения процесса газовыделения и обесцвечивания раствора минерализата рекомендуется устанавливать контейнеры под тягой на орбитальный шейкер.

Полученный минерализат должен быть прозрачным, а его объем примерно таким же, как до минерализации. При заметном уменьшении объема минерализата, свидетельствующем о разгерметизации контейнера, минерализацию следует повторить.

Минерализированный раствор разбавляется деионизированной водой сначала в той же реакционной емкости, затем разбавленный раствор переводят в мерную посуду, доводят деионизированной водой до необходимого объема и дополнительно подвергают перемешиванию и дегазации на ультразвуковой бане.

В случае необходимости обработки фильтров, не растворимых в кислоте (например, фильтры для весового анализа), экстракт отделяют от нерастворимого твердого остатка. Аликвотную часть экстракта разбавляют деионизированноой водой в соответствии с выбранным фактором разбавления.

Фактор разбавления минерализата устанавливается в каждом конкретном случае с учетом обеспечения возможности количественной идентификации металла выбранным методом анализа на уровнях ниже ПДК.

Пробы выдерживают до начала анализа по крайней мере в течение 2 часов.

Хранение раствора минерализата

9.11. При необходимости хранения раствор помещают в посуду из полипропилена, полиэтилена или фторопласта. Срок хранения проб при температуре от 2 °С до 8 °С не более 1 месяца.

X. Контроль загрязнения фильтрующего материала

10.1. При анализе атмосферных аэрозолей необходим учет содержания аналита в фильтрующем материале. Для этого рекомендуется в каждом исследовании анализировать несколько неэкспонированных фильтров из той же партии.

При большом объеме рутинных исследований информацию о загрязнении фильтрующего материала можно получить путем накопления данных по содержанию элементов в неэкспонированных фильтрах разных партий и их статистической обработки.

В приложении к МУК приведены результаты исследования, проведенного с целью установления реальных уровней загрязнения сорбционного материала аналитических кислоторастворимых фильтров площадью 20 $см^2$ из одной и той же партии.

Варьируемое содержание металлов в самих фильтрах может вносить существенные погрешности в результат анализа. Значительный разброс в содержании металлов в серии фильтров из одной партии может ставить под сомнение использование одного неэкспонированного фильтра в качестве холостой пробы.

XI. Требования к протоколу (отчету) о проведении минерализации

11.1. По окончании процесса минерализации должен быть составлен протокол (отчет), в котором представлена вся необходимая информация о методе минерализации.

11.2. Протокол должен содержать, как минимум, следующие сведения:

– сведения об объемах аспирируемого воздуха;

– используемые реагенты, в частности, добавлялась или не добавлялась перекись водорода;

– режимы минерализации;

– фактор разбавления полученного минерализата.

– могут быть указаны детали проведения процедуры, не указанные в настоящем МУК или не считающиеся обязательными, а также все инциденты, наблюдавшиеся при проведении процедуры, которые могли повлиять на конечный результат.

Приложение
к МУК 4.1.3558—19

Содержание металлов в кислоторастворимых фильтрах площадью 20 см^2 по данным атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией

Элемент	Содержание в фильтрующем материале, мкг/г	Содержание на фильтре*, мкг % (мкг/100 г)
	$X_{ср}$ ± СКО	$X_{ср}$ ± СКО
Медь	0,16 ± 0,05	1,23 ± 0,03
Цинк	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,03
Свинец	0,38 ± 0,15	3,02 ± 1,19
Кадмий	0,27 ± 0,13	2,13 ± 1,06
Кобальт	0,06 ± 0,08	0,48 ± 0,62
Селен	0,02 ± 0,01	0,20 ± 0,09
Серебро	0,03 ± 0,03	0,21 ± 0,24
Примечание: * – приведены данные по анализу 30 неэкспонированных фильтров, средний вес которых составил 0,079 ± 0,003 г		

gost.e-ecolog.ru