

Тарасова Е.В.¹, Хамидулина Х.Х.^{1,2}, Назаренко А.К.^{1,3}

Обзор аналитических методов контроля содержания свинца в лакокрасочных материалах

¹Филиал «Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ» ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 121087, г. Москва, Российская Федерация;

²ФГБОУ ДПО «Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования» Министерства здравоохранения Российской Федерации, 125993, г. Москва, Российская Федерация;

³ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Российская Федерация

Введение. Проект Технического Регламента Евразийского экономического союза «О безопасности лакокрасочных материалов» устанавливает содержание свинца в составе лакокрасочных материалов для окрашивания внутренних и наружных поверхностей жилых и (или) общественных помещений, мебельной продукции, детских игровых площадок, изделий для детей и подростков, аттракционов, изделий, контактирующих с пищевыми продуктами и используемых для окрашивания оборудования водоочистки и водоподготовки на уровне не превышающем 0,009% от общего веса нелетучих химических веществ с переходным периодом в 60 мес.

Действующие ГОСТ Р 50279.10-92 (ИСО 6503-84) (ГОСТ Р 50279.10-92 (ИСО 6503-84. Материалы лакокрасочные. Методы определения содержания общего свинца. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии) и ГОСТ Р 50279.3-92 (ИСО 3856/1-84) (ГОСТ Р 50279.3-92 (ИСО 3856/1-84) Материалы лакокрасочные. Методы определения содержания металлов. Определение содержания «растворенного» свинца. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и спектрофотометрический метод дитизона) с нижними пределами обнаружения свинца на уровне 0,01% (по массе) не обеспечивают требуемую чувствительность, в связи с чем возникла необходимость разработать и утвердить в установленном порядке аналитический метод контроля содержания свинца в лакокрасочных материалах, позволяющий определять свинец на уровне 0,0045% в пересчете на сухой остаток (1/2 от устанавливаемого норматива).

Материал и методы. При подготовке обзора использованы документы, руководства и вебинары Евразийского экономического союза, Всемирной организации здравоохранения, Программы Организации Объединенных Наций по окружающей среде, Американского общества по испытанию материалов (ASTM International), Международной организации по стандартизации (ISO), Агентства по охране окружающей среды США (EPA), производителей аналитического оборудования, научные статьи (всего – 26 источников).

Результаты и обсуждения. В обзоре представлены наиболее распространенные методы контроля содержания свинца в лакокрасочных материалах с указанием характеристик, преимуществ и ограничений: атомно-абсорбционная спектрометрия пламени; атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией; атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; рентгеновская флуоресцентная спектрометрия.

Заключение. На этапе анализа существующих в отечественной и зарубежной практике методов контроля содержания свинца в лакокрасочных материалах с учетом нижнего предела обнаружения были выделены три метода, представляющие принципиальный интерес в плане разработки методических указаний: атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией; атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; рентгеновская флуоресцентная спектрометрия высокого разрешения.

Ключевые слова: свинец; лакокрасочные материалы; аналитический метод контроля

Для цитирования: Тарасова Е.В., Хамидулина Х.Х., Назаренко А.К. Обзор аналитических методов контроля содержания свинца в лакокрасочных материалах. *Токсикологический вестник*. 2022; 30(1): 55-63. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2022-30-1-55-63>

Для корреспонденции: Хамидулина Халида Хизбулаевна, доктор медицинских наук, профессор; директор Филиала РПОХБВ ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора; заведующий кафедрой гигиены ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава России, 121087, Москва. E-mail: director@rosreg.info

Участие авторов: Тарасова Е.В. – концепция и дизайн исследования, сбор и обработка материала, написание текста, редактирование; Хамидулина Х.Х. – редактирование, утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи; Назаренко А.К. – сбор материала.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Финансирование. Исследование финансировалось за счет государственной программы «Обеспечение химической и биологической безопасности Российской Федерации».

Поступила: 28 декабря 2021 / Принята к печати: 08 февраля 2022 / Опубликовано: 28 февраля 2022

Tarasova E.V.¹, Khamidulina Kh.Kh.^{1,2}, Nazarenko A.K.^{1,3}

Review of analytical methods for lead determination in paints and varnishes

¹Russian Register of Potentially Hazardous Chemical and Biological Substances – Branch of F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene, Rospotrebnadzor, Moscow, 121087, Russian Federation;

²Russian Medical Academy of Continuous Professional Education, RF Ministry of Health, Moscow, 125993, Russian Federation;

³D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Russian Federation

Introduction. The draft Technical Regulation of the Eurasian Economic Union “On the Safety of Paint and Varnish Materials” establishes the lead content in paint and varnish materials for interior and exterior surfaces of residential and (or) public premises, furniture products, playgrounds, products for children and adolescents, attractions, products in contact with food, and used for water treatment equipment at a level not exceeding 0,009% of the total weight of non-volatile chemicals with a transition period of 60 months.

Current GOST R 50279.10-92 (ISO 6503-84) (GOST R 50279.10-92 (ISO 6503-84). Paints and varnishes. Methods for determination of metal content. Determination of total lead content. Flame atomic absorption spectrometry method) and GOST R 50279.3-92 (ISO 3856/1-84) (GOST R 50279.3-92 (ISO 3856/1-84). Paints and varnishes. Methods for determination of metal content. Determination of “dissolved” lead content. Flame atomic absorption spectrometry and dithizone spectrophotometric method) with detection limits of lead at 0,01% (by weight) do not provide the required sensitivity, and therefore it becomes necessary to develop and approve in accordance with the established procedure an analytical method for lead determination in paint and varnish materials at the level of 0,0045% of the total weight of non-volatile chemicals (1/2 of the established standard).

Materials and methods. Documents, guidelines and webinars of the Eurasian Economic Union, the World Health Organization, the United Nations Environment Program, the American Society for Testing and Materials (ASTM International), the International Organization for Standardization (ISO), the US Environmental Protection Agency (EPA), manufacturers of analytical equipment (26 sources in total) were used in the preparation of the review.

Results and discussions. The review presents the most common methods for lead determination in paints and varnishes, indicating their characteristics, advantages and limitations: flame atomic absorption spectrometry; atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization; atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma; X-ray fluorescence spectrometry.

Conclusion. A systematic analysis of the methods for lead determination in paints and varnishes existing in domestic and foreign practice, taking into account the lower detection limit, as well as the costs of consumables and equipment maintenance, allows to identify three methods that are of interest in terms of developing guidelines: atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization; atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma; high-resolution X-ray fluorescence spectrometry.

Keywords: lead; paint and varnish materials; analytical methods

For citation: Tarasova E.V., Khamidulina Kh.Kh., Nazarenko A.K. Review of analytical methods for lead determination in paints and varnishes. *Toksikologicheskiy vestnik (Toxicological Review)*. 2022; 30(1): 55-63. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2022-30-1-55-63> (In Russian)

For correspondence: Khalidya Kh. Khamidulina, Doctor of medical sciences, Professor; director of the Russian Register of Potentially Hazardous Chemical and Biological Substances – Branch of F.F. Erisman Federal Scientific Center of Hygiene, Rospotrebnadzor, 121087, Moscow, Russian Federation; Head of the Department of Hygiene, Russian Medical Academy of Continuous Professional Education, RF Ministry of Health, 125993, Moscow, Russian Federation. E-mail: director@rosreg.info

Information about authors:Khamidulina Kh.Kh., <https://orcid.org/0000-0001-7319-5337>Tarasova E.V., <https://orcid.org/0000-0002-4020-3123>Nazarenko A.K., <https://orcid.org/0000-0003-0178-4540>

Author contribution: Tarasova E.V. – the concept and design of the study, collection and processing of materials, writing the text, editing; Khamidulina Kh.Kh. – editing, approval of the final version of the article, responsibility for the integrity of all parts of the article; Nazarenko A.K. – collection of materials.

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

Funding. The state program «Ensuring the chemical and biological safety of the Russian Federation» funded the study.

Accepted: December 28, 2021 / Received: February 03, 2022 / Published: February 28, 2022

Введение

Свинец является кумулятивным токсикантом, представляющим серьёзную опасность для жизни и здоровья человека, особенно детей. В 2017 г. от отравления свинцом умерло около 1,06 млн человек, 24,4 млн лет жизни с поправкой на инвалидность было утрачено из-за его длительного воздействия на здоровье (в 2019 г. – 0,90 млн человек и 21,7 млн лет жизни, соответственно). Свинец оказывает системное действие на организм, поражая нервную, сердечно-сосудистую, дыхательную, пищеварительную, эндокринную системы. У детей отравление свинцом вызывает снижение коэффициента умственного развития, ухудшение усвоения знаний, сокращение продолжительности концентрации внимания, анемию, гипертензию [1, 2].

Свинцосодержащая краска остаётся одним из основных источников воздействия свинца на детей во всем мире. В связи с этим международным сообществом активно разрабатываются подходы к ограничению содержания свинца в красках. К концу 2020 г. в 79 странах мира на законодательном уровне были установлены предельные значения концентрации свинца в лакокрасочных материалах (с самым низким значением 0,009% в пересчёте на сухой остаток). Предельное значение концентрации свинца, рекомендованное в «Типовом законе и руководстве ООН по регулированию содержания свинца в краске», составляет 0,009% в пересчёте на сухой остаток. Данный показатель обеспечивает наибольшую защиту жизни и здоровья человека и является технически достижимым для производителей недопущением преднамеренного добавления соединений свинца и учётом остаточного (непреднамеренного) содержания свинца в некоторых ингредиентах краски [3].

В проекте Технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности лакокрасочных материалов» (Проект Технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности лакокрасочных материалов») предлагается в составе лакокрасочных материалов для окрашивания внутренних и наружных поверхностей жилых и (или) обществен-

ных помещений, мебельной продукции, детских игровых площадок, изделий для детей и подростков, аттракционов, изделий, контактирующих с пищевыми продуктами и используемых для окрашивания оборудования водоочистки и водоподготовки запретить применять химические вещества, содержащие металлы, относящиеся к 1-му классу опасности, в количестве, превышающем 0,5%, или свинец в количестве, превышающем 0,009% от общего веса нелетучих химических веществ, с установлением переходного периода в 60 мес. На момент вступления в силу ТР нормативное содержание свинца устанавливается на уровне 0,5%. Нормативный показатель 0,05% свинца от общего веса нелетучих химических веществ в лакокрасочных материалах вводится через 36 мес с даты ввода в действие ТР. Нормативный показатель 0,009% свинца от общего веса нелетучих химических веществ в лакокрасочных материалах вводится через 60 мес с даты ввода в действие ТР.

Действующий ГОСТ Р 50279.10-92 (ИСО 6503-84) (ГОСТ Р 50279.10-92 (ИСО 6503-84. Материалы лакокрасочные. Методы определения содержания общего свинца. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии) устанавливает метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии для определения содержания общего свинца в лакокрасочных материалах и относящихся к ним продуктах. Метод распространяется на лакокрасочные материалы с содержанием общего свинца от 0,01 до 2% (по массе). Пробоподготовку проводят методом сухого озоления или методом мокрого окисления.

Таким образом, в настоящее время в Российской Федерации, как и в других государствах Евразийского экономического союза, отсутствуют утверждённые методы контроля содержания свинца в лакокрасочных материалах, обеспечивающих требуемую чувствительность, о чем свидетельствуют протоколы заседаний Рабочей группы по проекту ТР ЕАЭС «О безопасности лакокрасочных материалов».

В связи с этим возникла необходимость разработать и утвердить в установленном порядке

аналитический метод контроля содержания свинца в лакокрасочных материалах, позволяющий определять свинец на уровне 0,0045% в пересчёте на сухой остаток (1/2 от устанавливаемого норматива).

Цель исследования – провести системный анализ существующих в отечественной и зарубежной практике методов контроля содержания свинца в лакокрасочных материалах с учётом нижнего предела обнаружения, а также затрат на расходные материалы и техническое обслуживание оборудования для выявления наиболее перспективного в плане разработки методических указаний.

Материал и методы

При подготовке обзора использованы документы, руководства и вебинары Евразийского экономического союза, Всемирной организации здравоохранения, Программы Организации Объединённых Наций по окружающей среде, Американского общества по испытанию материалов (ASTM International), Международной организации по стандартизации (ISO), Агентства по охране окружающей среды США (EPA), производителей аналитического оборудования, научных статей (всего – 26 источников).

Результаты и обсуждения

В 2020 году Всемирная организация здравоохранения опубликовала второе издание краткого справочника по аналитическим методам для измерения содержания свинца в краске (*Краткий справочник по аналитическим методам для измерения содержания свинца в краске, второе издание*. Женева: Всемирная организация здравоохранения. 2020). Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Роспотребнадзора в лице директора доктора мед. наук Х.Х. Хамидулиной принимал активное участие в комментировании и редактировании данного документа. В документе приведены хорошо отработанные аналитические методы измерения содержания свинца в краске с указанием характеристик, преимуществ и ограничений (табл. 1).

К наиболее распространённым методам контроля содержания свинца можно отнести [4–26]:

- атомно-абсорбционную спектрометрию пламени (ПААС);
- атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией (ЭТААС);
- атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС);

- обычную рентгеновскую флуоресцентную спектрометрию (РФС);
- флуоресцентную рентгеновскую спектрометрию высокого разрешения (РФС-ВР).
Реже используются:
- масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС);
- атомно-эмиссионная спектрометрия с дугой постоянного тока;
- спектрофотометрический метод с использованием дитизона;
- потенциометрическая вольтамперометрия со снятием покрытия.

Атомно-абсорбционная спектрометрия пламени

Метод основан на селективном поглощении (абсорбции) свободными невозбуждёнными нейтральными атомами определяемого элемента квантов электромагнитного излучения определённой длины волны, резонансной его собственной, которое проходит через атомный пар исследуемой пробы. Для перевода исследуемого вещества в атомный пар используется атомизатор, в качестве источника монохроматического излучения – различные узкополосные источники света [4–6].

Уменьшение интенсивности резонансного излучения в условиях атомно-абсорбционной спектроскопии подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от длины оптического пути и концентрации вещества, аналогичного закону Бугера–Ламберта–Бера.

Для атомизации свинца при температуре 2100–2400 °С применяют воздушно-ацетиленовое пламя.

Метод позволяет определять содержание общего и «растворённого» свинца в лакокрасочных материалах и относящихся к ним продуктах в диапазонах 0,01–2% и 0,05–5%, соответственно.

Действующий ГОСТ Р 50279.10-92 (ИСО 6503-84) (ГОСТ Р 50279.10-92 (ИСО 6503-84. Материалы лакокрасочные. Методы определения содержания общего свинца. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии), разработанный на основе международного стандарта, устанавливает метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии для определения содержания общего свинца в лакокрасочных материалах и относящихся к ним продуктах. Пробоподготовку осуществляют методом сухого озоления или методом мокрого окисления, причём в случае разногласий первый является арбитражным методом.

Метод сухого озоления предполагает испарение испытуемого образца до сухого состояния и

Таблица 1

Преимущества и ограничения аналитических методов контроля содержания свинца в лакокрасочных материалах**Advantages and limitations of analytical methods for lead determination in paints and varnishes**

Метод	Преимущества	Ограничения, недостатки	Предел обнаружения, ppm*
Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (ПААС)	<ul style="list-style-type: none"> • Простой, быстрый, относительно дешёвый • Арбитражный • Возможна автоматическая подача проб, анализ серий • Хорошая воспроизводимость 	<ul style="list-style-type: none"> • Необходимость использования горючих газов • Ограниченное время нахождения пробы в пламени горелки значительно снижает чувствительность определения 	40–100
Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТААС)	<ul style="list-style-type: none"> • Низкий предел обнаружения • Возможен анализ образцов малых объёмов пробы • Возможна автоматическая подача проб, анализ серий 	<ul style="list-style-type: none"> • Много химических интерференций • Дорогие расходные материалы (графитовые кюветы) • Худшая воспроизводимость, чем в других методах 	0,1
Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС)	<ul style="list-style-type: none"> • Высокий пробопоток • Одновременный многоэлементный анализ (до 73 элементов) • Широкий диапазон измеряемых концентраций • Применим к сложным матрицам • Относительно безопасный (инертный газ) 	<ul style="list-style-type: none"> • Дорогое оборудование • Значительные затраты на обслуживание • Спектральные интерференции 	2
Обычная рентгеновская флуоресцентная спектрометрия (РФС)**	<ul style="list-style-type: none"> • Быстрый (измерения на месте) • Анализ без повреждения поверхностей • Высокая точность 	Дорогое оборудование	5
Рентгено-флуоресцентная спектрометрия высокого разрешения (РФС-ВР)	<ul style="list-style-type: none"> • Низкий предел обнаружения • Простая пробоподготовка • Можно измерять содержание свинца в жидких пробах краски и высушенном слое • Есть портативные варианты (возможно измерение на месте) 	Дорогое оборудование	1
Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)	<ul style="list-style-type: none"> • Самый низкий предел обнаружения • Возможен изотопный анализ • Широкий диапазон измеряемых концентраций • Наличие хорошо разработанных методов компенсации наложений • Применим к сложным матрицам • Возможна автономная работа без оператора 	<ul style="list-style-type: none"> • Дорогой метод (оборудование и техническое обслуживание) • Наличие изобарных интерференций • Технически сложный 	< 0,1
Спектрофотометрический метод с использованием дитизона	<ul style="list-style-type: none"> • Возможен анализ жидкой и порошковой красок • Простой, быстрый 	Применение высокотоксичных расходных материалов	500

Примечание. * 10 ppm = 0,001% = 10 мг/кг; ** (0,1–10 мг/см²) для образцов краски на бытовых поверхностях.

проведение озоления при 475 °С для удаления всех органических веществ. Свинец экстрагируют из остатка соляной кислотой. Если состав испытуемого материала неизвестен, то перед проведением озоления необходимо выполнить качественные испытания на присутствие нитрата целлюлозы и сурьмы. Проведение озоления осуществляют с учётом результатов предварительных испытаний.

Метод мокрого окисления предполагает размещение испытуемой пробы смесью серной кислоты и перекиси водорода в химическом стакане или смесью серной и азотной кислот в колбе Кьельдаля для удаления всех органических веществ. После чего пробу нагревают до удаления избытка серной кислоты, свинец экстрагируют этилендиаминтетрауксусной кислотой и раствором аммиака. Присутствие сурьмы или нитроцеллюлозы не влияет на результаты испытаний.

Испытуемый раствор распыляют в пламя ацетилен-воздуха, содержание свинца устанавливают по измерению поглощения выбранной спектральной линии 283,3 нм, испускаемой свинцовой лампой с полым катодом или свинцовой газоразрядной лампой.

Действующий ГОСТ Р 50279.3-92 (ИСО 3856/1-84) (ГОСТ Р 50279.3-92 (ИСО 3856/1-84) Материалы лакокрасочные. Методы определения содержания металлов. Определение содержания «растворённого» свинца. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрический метод дитизона) устанавливает метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрический метод с использованием дитизона для определения содержания «растворённого» свинца, при этом первый необходимо использовать в качестве арбитражного в случае разногласий. Методы подходят для тестирования как порошкообразных, так и жидких образцов краски.

Спектрофотометрический метод предполагает экстрагирование свинца из испытуемого образца раствором дитизона в 1,1,1-трихлорэтане с последующим измерением дитизоната свинца красного цвета при длине волны ~ 520 нм.

Ограничения метода ПААС связаны с рассеянием света и его молекулярным поглощением компонентами матрицы, однако разработаны соответствующие методы коррекции. Приборы для ПААС широко распространены и доступны по цене и расходным материалам, относительно просты в эксплуатации и обслуживании, пропускная способность до нескольких образцов в минуту [4, 5–7]. Принимая во внимание тот факт, что ГОСТ Р 50279.10-92 (ИСО 6503-84) (ГОСТ Р 50279.10-92 (ИСО 6503-84. Материалы

лакокрасочные. Методы определения содержания общего свинца. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии) и ГОСТ Р 50279.3-92 (ИСО 3856/1-84) (ГОСТ Р 50279.3-92 (ИСО 3856/1-84) Материалы лакокрасочные. Методы определения содержания металлов. Определение содержания «растворённого» свинца. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрический метод дитизона) действуют в РФ с 1993 г., соответствующее оборудование должно быть как в лабораториях Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, так и в испытательных центрах предприятий по производству лакокрасочных материалов.

Стоит также отметить международный стандарт ASTM D3335-85A (2020) (ASTM D3335-85a (2020). Standard Test Method for Low Concentrations of Lead, Cadmium, and Cobalt in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy) для определения низких концентраций свинца (на уровне от 0,0 до 5%), кадмия (от 50 до 150 ppm) и кобальта (от 50 до 2000 ppm) в красках с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии. Существенным ограничением стандарта является его неприменимость в случае красок, содержащих сурьмяные пигменты.

Несмотря на то, что нижний предел обнаружения свинца в лакокрасочных материалах методом ПААС установлен на уровне 0,01% (100 мг/кг), по данным литературы, некоторым лабораториям удалось модифицировать метод с возможностью определения концентраций свинца на уровне 0,004% (40 мг/кг). Однако, по мнению разработчиков и сотрудников ВОЗ, метод ПААС не является оптимальным для целей определения (или подтверждения) содержания свинца в лакокрасочных материалах на уровнях менее 0,009% (90 мг/кг).

Атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией

При данном способе атомизации анализируемая проба вводится в графитовую ювету, в которой происходит высушивание, озоление и атомизация образца до состояния низкотемпературной плазмы путём быстрого нагревания электрическим током. Атомизация свинца достигается при температуре от 1700 °С [4–5]. В большинстве случаев требуется предварительное растворение пробы. Международный стандарт ASTM E 1613-12 (ASTM E1613-12. Standard test method for determination of lead by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPAES), flame atomic absorption spectrometry (FAAS), or graphite furnace atomic

absorption spectrometry (GFAAS) techniques) устанавливает метод атомно-абсорбционной спектроскопии с применением графитовой печи для определения свинца в краске, но в 2021 г. он был отменён (см. официальный сайт ASTM). Метод позволяет определять очень низкие концентрации свинца (до 0,1 мг/кг) при малых объёмах пробы (до 20 мкл), но затраты на расходные материалы (графитовые кюветы) и техническое обслуживание приборов достаточно высоки. Анализ нормативно-технической документации показал, что метод атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в графитовой печи для определения содержания свинца нашел широкое применение при анализе продуктов:

- пищевой (например, ГОСТ ISO/TS 6733-2015 «Молоко и молочные продукты. Определение содержания свинца. Спектрометрический метод атомной абсорбции с применением графитовой печи», предел обнаружения свинца 0,001 мг/кг в молоке);
- парфюмерно-косметической (например, ГОСТ 33023-2014 «Продукция парфюмерно-косметическая. Определение массовой доли свинца методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией», предел обнаружения свинца 0,20–25,0 мг/кг для изделий парфюмерных жидких);
- электротехнической;

а также при биомониторинге (анализ крови, предел обнаружения свинца < 1 мкг/дл), где принципиальным фактором является предел обнаружения [2, 8].

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС)

В методе ИСП-АЭС индуктивно связанная аргонная плазма используется для десольватации, атомизации и возбуждения атомов из жидкой пробы, распыляемой в плазму. Интенсивность излучения измеряется с помощью оптического детектирования при длинах волн, являющихся характеристическими для исследуемых элементов. Количество испускаемого света коррелирует с концентрацией определяемого элемента в образце [4,5].

Комиссией по безопасности потребительских товаров США (United States Consumer Product Safety Commission) в 2011 г. разработан метод испытаний CPSC-CH-E1003-09.1 (Test Method: CPSC-CH-E1003-09.1 Standard Operating Procedure for Determining Lead (Pb) in Paint and Other Similar Surface Coatings. United States Consumer Product Safety Commission, 2011) для определения свинца

в краске и других аналогичных поверхностных покрытиях, обеспечивающий контроль нормативно установленного в США уровня содержания свинца в лакокрасочных материалах (0,009%), с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Согласно CPSC-CH-E1003-09.1, пробоподготовка осуществляется по стандарту AOAC 974.024 (AOAC Official Method 974.02. Lead in Paint) высушиванием образца, нанесённого на предметное стекло при 105 °С до постоянного веса, с последующим разложением или по стандарту ASTM E1645 (ASTM E1645-16. Standard Practice for Preparation of Dried Paint Samples by Hotplate or Microwave Digestion for Subsequent Lead Analysis) с использованием микроволновой печи [9]. Содержание свинца устанавливается по методу ИСП-АЭС, изложенному в стандарте ASTM E1613 (ASTM E1613-12. Standard test method for determination of lead by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPAES), flame atomic absorption spectrometry (FAAS), or graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) techniques, не действует с 2021, заменён на ASTM E3203-19. Standard Test Method for Determination of Lead in Dried Paint, Soil, and Wipe Samples by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).

В РФ метод ИСП-АЭС используется для определения свинца в диагностируемых биосубстратах, поливитаминных препаратах с микроэлементами, в биологически активных добавках к пище и в сырье для их изготовления в диапазоне от 0,05 мкг/г до 200 мкг/г (МУК 4.1.1482-03. Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, Минздрав России, 2003).

Метод ИСП-АЭС относительно безопасен, поскольку не требует использования воспламеняющего газа, применим к сложным матрицам (объектам), позволяет одновременно определять большое количество элементов (до 73 в зависимости от поставленных задач и объектов, см. например, МУК 4.1.1482-03 «Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой». Минздрав России; 2003), характеризуется низким пределом обнаружения и широким интервалом измеряемых концентраций свинца. Ограничения связаны с наличием значительных

спектральных интерференций, которые, однако, могут быть скорректированы, а также относительно высокой стоимостью прибора и технического обслуживания.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

В методе сочетают применение аргоновой индуктивно связанной плазмы в качестве высокоэффективного источника ионизации (большинство элементов обладает первым потенциалом ионизации от 4 до 10 эВ) и масс-спектрометра, который обеспечивает быстрое сканирование, эффективный транспорт ионов и разрешение соседних масс. Несмотря на то, что современные приборы ИСП-МС позволяют определять свинец на уровнях до 0,0001 мг/кг, в анализе лакокрасочной продукции он не нашел широкого применения: утверждённые международные стандарты отсутствуют. Достижимые пределы обнаружения, высокие чувствительность и избирательность метода ИСП-МС, возможность одновременного многоэлементного анализа, широкий диапазон измеряемых концентраций в большой степени определяют его применение для определения содержания свинца в биологических и медицинских объектах [2], например, в РФ разработаны и утверждены МУК 4.1.1483-03 для определения содержания свинца в диапазоне от 0,0001 мкг/г до 10,0 мкг/г в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом ИСП-МС.

Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия высокого разрешения

Отдельным видом рентгеновской спектрометрии с дисперсией по энергии является рентгеновская флуоресцентная спектрометрия высокого разрешения, позволяющая измерять содержание свинца не только в высушенном слое, но и в жидкой краске, что принципиально при проверке новой продукции на нормативное соответствие или контроле образцов на рынке. Жидкую пробу краски наливают в специальную чашечку для образцов, закрывают герметично плёнкой и помещают перед детектором. Результат получают в концентрации мг/кг. Измерение свинца в плёнке краски можно осуществлять непосредственно, без соскрёбывания и растворения [10, 11].

Международный стандарт ASTM F2853-10 (ASTM F2853-10. Standard test method for determination of lead in paint layers and similar coatings or in substrates and homogenous materials by ener-

gy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using multiple monochromatic excitation beams, 2015) устанавливает метод испытаний для определения содержания свинца в слоях краски и аналогичных покрытиях или в подложках и однородных материалах с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием нескольких пучков монохроматического возбуждения. Метод применим для материалов различных типов, включая АБС-пластики, полиэтилен, полипропилен, стекло, цинковые сплавы, дерево, ткань. Диапазон определяемых концентраций для свинца составляет от 14 до 1200 мг/кг для образцов без покрытия и от 30 до 450 мг/кг для образцов с покрытием. Метод используется для количественного определения свинца в окрашенных и неокрашенных изделиях, например игрушках, детских и других потребительских товарах. Время определения свинца в краске составляет от 4 до 8 мин.

Вариант ASTM F2853-10 с использованием портативного (ручного) рентгенофлуоресцентного спектрометра используется в США в качестве утверждённого метода, альтернативного лабораторным методам. Несмотря на высокую стоимость оборудования, Комиссией по безопасности потребительских товаров США метод считается приемлемым для подтверждения нормативного соответствия краски показателю 0,009% свинца.

В сравнении с атомно-абсорбционными методами и ИСП-АЭС лабораторный метод РФС дешевле и проще в применении [10–12].

Преимущества и ограничения аналитических методов контроля представлены в табл. 1.

При выборе метода для разработки методических указаний, по нашему мнению, необходимо учитывать наличие международного стандарта по определению свинца в лакокрасочных материалах, наличие отработанных методик пробоподготовки, нижний предел обнаружения, диапазон измеряемых концентраций, время анализа (при анализе одного элемента), предполагаемое количество и объёмы анализируемых образцов, возможность проведения одновременного многоэлементного анализа, начальную стоимость приборов, затраты на расходные материалы и техобслуживание, а также наличие оборудования в лабораториях Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. В табл. 2 представлено сравнение методов ЭТААС и ИСП-АЭС.

Таблица 2 **Заключение****Сравнение методов ЭТААС и ИСП-АЭС**
Comparison of ETAAS and ICP-AES methods

Параметр сравнения	ЭТААС	ИСП-АЭС
Наличие международного стандарта	Нет	Да
Нижний предел обнаружения, мг/г	0,1	2
Диапазон измеряемых концентраций	Узкий	Широкий
Объём образца, мл	< 1–2	>5
Количество образцов	Немного	Много
Время анализа, мин	2–3	< 0,5
Стоимость прибора (без учёта технического обслуживания и расходных материалов)	Дешевле	Дороже

На этапе анализа существующих в отечественной и зарубежной практике методов контроля содержания свинца в лакокрасочных материалах с учётом нижнего предела обнаружения были выделены три метода, представляющие принципиальный интерес в плане разработки методических указаний:

- атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией;
- атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой;
- рентгеновская флуоресцентная спектроскопия высокого разрешения

ЛИТЕРАТУРА

(пп. 1–2, 6–7, 9–26 см. в References)

3. Типовой закон и руководящий документ о регулировании содержащих свинец красок. *Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде*. 2018.
4. Основы атомной спектроскопии: Hardware. Agilent Technologies (2016). Доступно: www.agilent.com
5. Атомная спектроскопия. Руководство по выбору подходящего метода и прибора. *PerkinElmer*. Доступно: www.scheltec.ru
8. Перечни ГОСТов по анализу содержания свинца в различных объектах, выполняемых на оборудовании Shimadzu. Доступно: www.shimadzu.ru

REFERENCES

1. Update on the Global Status of Legal Limits on Lead in Paint December 2020. *WHO*. 2020; 14.
2. Toolkit for establishing laws to eliminate lead paint, second edition. *Geneva: World Health Organization*; 2021.
3. Model Law and Guidance Document for Regulating Lead Paint. *United Nations Environment Program*. 2018. (in Russian)
4. Fundamentals of atomic spectroscopy: Hardware. Agilent Technologies (2016). Available at: www.agilent.com (accessed 16 December 2021). (in Russian)
5. Atomic spectroscopy. Guide to choosing the appropriate method and device. *Perkin Elmer*. Available at: www.scheltec.ru (accessed 16 December 2021). (in Russian)
6. Flame Atomic Absorption Spectroscopy. Method Development ePrimer. *Agilent* (2021) Available at: www.agilent.com/chem/aa-systems (accessed 16 December 2021).
7. ASTM E3193-21. Standard Test Method for Measurement of Lead (Pb) in Dust by Wipe, Paint, and Soil by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (FAAS), 2021.
8. Lists of GOSTs for lead determination in various objects performed on Shimadzu equipment. Available at: www.shimadzu.ru (accessed 16 December 2021). (in Russian)
9. ASTM E1979-17. Standard practice for ultrasonic extraction of paint, dust, soil, and air samples for subsequent determination of lead, 2017.
10. Study on the Effectiveness, Precision, and Reliability of X-ray Fluorescence Spectrometry and Other Alternative Methods for Measuring Lead in Paint. *United States Consumer Product Safety Commission*, 2009.
11. EPA 747-R-92-006. Pb-Based Paint Laboratory Operations Guidelines: Analysis of Pb in Paint, Dust, and Soil. Revision 1.0. *United States Environmental Protection Agency*, 1993.
12. Schmeil R.L., Cox D.C., Dewalt F.G. Lead-based paint testing technologies: summary of an EPA/HUD field study. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 1999; 60: 444–51.
13. Sunilkumar B., Singh S.B. Determination of arsenic, chromium and lead in titanium dioxide pigments by ICP-OES with concomitant metals analyser. *International Journal of Scientific Research in Science and Technology*. 2019; 6(6): 296–305.
14. Determination of toxic elements leached from toys and household structures by inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy. *Spectroscopy Supplements* (2009). Available at: https://www.spectroscopyonline.com/view/determination-toxic-elements-leached-toys-and-household-structures-inductively-coupled-plasma-optica (accessed 16 December 2021).
15. Hall G.S., Tinklenberg J. Determination of Ti, Zn, and Pb in lead-based house paints by EDXRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2003; 18(7): 775–8.
16. Mercan S., Ellez S.Z., Türkmen Z., Yayla M., Cengiz S. Quantitative lead determination in coating paint on children's footwear by LA-ICP-MS: a practical calibration strategy for solid samples. *Talanta*. 2015; 132: 222–7.
17. Mustapha A.M., Omotoso M.A., Adebamowo E.O. Determination of heavy metal levels in decorative paints sold in Nigeria and the United States of America. *Kasu Journal of Chemical Sciences*. 2021; 1(1): 131–41.
18. Silva F.L.F., Duarte T.A.O., Melo L.S., Ribeiro L.D.D., Gouveia S.T., Lopes G.S., et al. Development of a wet digestion method for paints for the determination of metals and metalloids using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. *Talanta*. 2016; 146: 188–94.
19. Erentürk N. Determination of lead in paint as an aid in the control of lead paint poisoning in young children. *Technical Journal*. 1979; 6: 13–7.
20. Romero-Estévez D., Yáñez-Jácome G.S., Simbaña-Farinango K., Vélez-Terreros P.Y., Navarette H. Alkaline extraction for lead determination in different types of commercial paints. *Methods Protoc*. 2019; 2(84): 1–11.
21. Markow P.G. Determining the lead content of paint chips: an introduction to AAS. *J. Chem. Educ.* 1996; 3(2): 178.
22. Pyle S.M., Nocerino J.M., Deming S.N., Palasota J.A., Palasota J.M., Miller E.L., et al. Comparison of AAS, ICP-AES, PSA, and XRF in determining lead and calcium in soil. *Environ. Sci. Technol.* 1995; 30(1): 204–13.
23. Tan Q., Wu P., Wu L., Hou X. Sensitive determination of lead by flame atomic absorption spectrometry improved with branched capillary as hydride generator and without phase separation. *Microchim. Acta*. 2006; 155(3–4): 441–5.
24. O'Connor D., Hou D., Ye J., Zhang Y., Ok Y.S., Song Y., et al. Lead-based paint remains a major public health concern: a critical review of global production, trade, use, exposure, health risk, and implications. *Environment International*. 2018; 121(1): 85–101.
25. Ganeshjeevan R., Vinothini F., Suresh S., Raja S. A study to enhance the ICP-OES detection of lead by incorporating chemical additives. *Current Advances in Chemistry and Biochemistry*. 2021; 1: 146–54.
26. Maliki A.A., Al-lamin A.K., Hussain H.M., Al-Ansari N. Comparison between inductively coupled plasma and X-ray fluorescence performance for Pb analysis in environmental soil samples. *Environ Earth Sci*. 2017; 76(433): 7.

ОБ АВТОРАХ:

Хамидулина Халидя Хизбулаевна (Khamidulina Khalida Khizbulaevna), доктор медицинских наук; директор филиала РПОХБВ ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора; профессор, заведующий кафедрой гигиены ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава России, г. Москва. E-mail: director@rosreg.info

Тарасова Елена Владимировна (Tarasova Elena Vladimirovna), кандидат химических наук, химик-эксперт филиала РПОХБВ ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, г. Москва. E-mail: secretary@rosreg.info

Назаренко Андрей Константинович (Nazarenko Andrey Konstantinovich), химик-эксперт филиала РПОХБВ ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора; ассистент кафедры наноматериалов и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва. E-mail: secretary@rosreg.info