

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2022

Федорова Н.Е.¹, Егорова М.В.^{1,2}, Родионов А.С.¹, Богданова Ю.Ю.¹, Хамидулина Х.Х.^{2,3}, Тарасова Е.В.³, Назаренко А.К.^{3,4}

Разработка методических указаний по контролю содержания свинца в лакокрасочных материалах

¹ФБУН «Федеральный научный центр гигиены имени Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, г. Мытищи Московской области, Российская Федерация;

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

³Филиал «Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ» ФБУН «Федеральный научный центр гигиены имени Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 121087, г. Москва, Российская Федерация;

⁴ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Российская Федерация

Введение. Определение низких концентраций свинца в лакокрасочных материалах – одна из актуальных проблем в обеспечении безопасности данного вида продукции. Выставленные в проекте Технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности лакокрасочных материалов» требования к нормативу, составляющему 0,009% свинца в пересчете на сухой вес, обуславливают наличие прецизионных методов определения свинца в ЛКМ с низкими пределами обнаружения.

Материал и методы. В качестве объектов исследования выбраны 9 образцов краски различных типов. Исследование выполняли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией и предварительной микроволновой пробоподготовкой. Образцы краски предварительно наносили на лист фанеры ФК шлифованной, высушивали и отбирали с поверхности шпателем в виде мелкой стружки. Абсолютно сухую стружку подвергали микроволновой минерализации, центрифугировали для отделения неразложившегося осадка и анализировали.

Эффективность разработанного подхода доказана при валидации метода на 20 модельных образцах одного из исследованных типов краски.

Результаты. Полученные в результате валидации предлагаемого метода определения свинца в красках удовлетворительные данные по степени извлечения и повторяемости позволяют сделать вывод о пригодности метода для решения поставленной аналитической задачи.

Проанализировав результаты, полученные при измерении содержания свинца в 9 образцах лакокрасочной продукции по схеме, предлагаемой в описываемой методике, можно сделать уверенный вывод об отсутствии превышений предельно-допустимых содержаний свинца с учетом предполагаемого снижения норматива до 0,009%.

Заключение. Использование предлагаемого метода позволит успешно контролировать содержание свинца в лакокрасочных материалах на уровнях, соответствующих международным стандартам и в перспективе обеспечить выполнение требований Технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности лакокрасочных материалов» в отношении снижения нормативного показателя до 0,009%.

Ключевые слова: свинец; краски; лакокрасочные материалы; атомно-абсорбционная спектрометрия; микроволновая минерализация

Для цитирования: Федорова Н.Е., Егорова М.В., Родионов А.С., Богданова Ю.Ю., Хамидулина Х.Х., Тарасова Е.В., Назаренко А.К. Разработка методических указаний по контролю содержания свинца в лакокрасочных материалах. *Токсикологический вестник*. 2022; 30(5): 323-331. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2022-30-5-323-331>

Для корреспонденции: Егорова Марина Валентиновна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, г. Мытищи Московской области, Российская Федерация. E-mail: analyt1@yandex.ru

Участие авторов: Федорова Н.Е. – концепция и дизайн исследования, утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи; Егорова М.В. – концепция и дизайн исследования, написание текста, редактирование, утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи; Родионов А.С. – сбор и обработка материала, статистическая обработка, написание текста, сбор данных литературы; Богданова Ю.Ю. – сбор и обработка материала; Хамидулина Х.Х. – концепция и дизайн исследования, утверждение окончательного варианта статьи; Тарасова Е.В., Назаренко А.К. – редактирование.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

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

Поступила в редакцию: 08 сентября 2022 / Принята в печать: 22 сентября 2022 / Опубликовано: 30 октября 2022

Fedorova N.E.¹, Egorova M.V.^{1,2}, Rodionov A.S.¹, Bogdanova Yu.Yu.¹, Khamidulina Kh.Kh.^{2,3}, Tarasova E.V.³, Nazarenko A.K.^{3,4}

Development of guidelines for the control of lead content in paint and varnishes

¹F.F. Erisman Federal Scientific Centre of Hygiene, Rospotrebnadzor, 141014, Mytishi, Moscow region, Russian Federation;

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

³Russian Register of Potentially Hazardous Chemical and Biological Substances – Branch of F.F. Erisman Federal Scientific Centre of Hygiene, Rospotrebnadzor, 121087, Moscow, Russian Federation;

⁴D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Russian Federation

Introduction. Determination of low concentrations of lead in paint and varnishes is one of the actual problems in ensuring the safety of these products. The requirements set out in the draft Technical Regulation of the Eurasian Economic Union «on the Safety of Paint and Coating Materials» for a standard of 0.009% lead on a dry weight basis stipulate the availability of precision methods for determining lead in paint and varnishes with low detection limits.

Materials and methods. Nine different types of paint samples were selected as test objects. The study was carried out by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomisation with pre-microwave sample preparation. Paint samples were preliminarily applied on a sheet of sanded FC plywood, dried and taken from the surface with a spatula in the form of fine shavings. The absolutely dry chips were microwaved, centrifuged to separate the undecomposed sludge and analysed.

The efficiency of the developed approach was proven by validating the method on 20 model samples of one of the paint types investigated.

Results. Validation of the proposed method of lead determination in paints gave satisfactory results in terms of recovery rate and repeatability, so it can be concluded that the method is suitable for the solution of the posed analytical problem.

Having analysed the results obtained by measuring lead content in 9 samples of paint products according to the proposed scheme in the described methodology, one can make a confident conclusion about the absence of exceeding the maximum permissible lead content, considering the expected reduction of the standard to 0.009%.

Conclusion. The usage of the proposed method will make it possible to successfully control the lead content in paintwork materials at levels that comply with international standards and, in the long term, ensure that the requirements of the Technical Regulation of the Eurasian Economic Union «on the Safety of Paint and Coating Materials» are met in terms of reducing the regulatory indicator to 0.009%.

Keywords: lead; paints; varnishes; atomic absorption spectrometry; microwave mineralization

For citation: Fedorova N.E., Egorova M.V., Rodionov A.S., Bogdanova Yu.Yu., Khamidulina Kh.Kh., Tarasova E.V., Nazarenko A.K. Development of guidelines for the control of lead content in paint and varnishes. *Toksikologicheskii vestnik (Toxicological Review)*. 2022; 30(5): 323-331. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2022-30-5-323-331> (in Russian)

For correspondence: Marina V. Egorova, PhD in Biology, Senior Researcher of the Department of analytical control methods of F.F. Erisman Federal Scientific Centre of Hygiene, Rospotrebnadzor, 141014, Mytishi, Moscow region, Russian Federation. E-mail: analyt1@yandex.ru

Information about authors:

Fedorova N.E., <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382>
Rodionov A.S., <https://orcid.org/0000-0002-0552-0174>
Khamidulina Kh.Kh., <https://orcid.org/0000-0001-7319-5337>
Tarasova E.V., <https://orcid.org/0000-0002-4020-3123>

Egorova M.V., <https://orcid.org/0000-0001-9158-5136>
Bogdanova J.J., <https://orcid.org/0000-0002-1265-287X>
Nazarenko A.K., <https://orcid.org/0000-0003-0178-4540>

Author contribution: *Fedorova N.E.* – research concept and design, approval of the final version of the article, responsibility for the integrity of all parts of the article; *Egorova M.V.* – research concept and design, editing, approval of the final version of the article, responsibility for the integrity of all parts of the article; *Rodionov A.S.* – collection and processing of material, statistical analysis, writing the manuscript, collection of the literature data; *Bogdanova Yu.Yu.* – collection and processing of material; *Khamidulina Kh.Kh.* – research concept and design, approval of the final version of the article; *Tarasova E.V., Nazarenko A.K.* – editing.

Conflict of interests. Authors declare no conflict of interests.

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

Received: September 08, 2022 / Accepted: September 22, 2022 / Published: October 30, 2022

Введение

Вопрос содержания свинца в лакокрасочных материалах продолжает оставаться одной из краеугольных проблем в обеспечении безопасности данного вида продукции.

Свинец (Pb) – политропный яд, относится к тяжёлым металлам 1-го класса опасности. Токсическое действие свинца может проявляться в повреждении центральной нервной системы, почек, печени и репродуктивной системы, а также в нарушении основных клеточных процессов и функций мозга.

Соединения свинца используются в красках преимущественно в качестве пигментов, антикоррозионных ингредиентов или сушильных агентов.

Во многих странах введен запрет на использование свинцовых красок, тем не менее, несмотря на доступность заменителей соединений свинца и кадмия в красках продолжается выпуск на рынок лакокрасочных материалов с содержанием свинца выше установленных нормативов.

Согласно проекту Технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности лакокрасочных материалов», лакокрасочные материалы (ЛКМ) не должны содержать химических веществ, включая металлы, относящиеся к 1-му классу опасности, количество которых в пересчете на сухой остаток превышает 0,5%. В качестве дополнительной меры предусмотрен поэтапный переход к установлению единого нормативного предела для общей концентрации свинца на уровне 0,1–0,05% в течение 36 мес и на уровне 0,009% (90 ppm) в течение 60 мес с момента вступления ТР в силу. Принятие подобной поправки должно привести к запрещению производства, импорта, экспорта, распространения, продажи и применения красок с общим содержанием свинца свыше 90 ppm, что, согласно обзор

ру национальных законодательств, проведенных ЮНЕП соответствует наиболее жесткому ограничительному стандарту в мире [1].

Выставленные требования к снижению норматива обуславливают наличие прецизионных методов определения свинца в ЛКМ с низкими пределами обнаружения, позволяющими с достаточной степенью достоверности определять содержания свинца на уровне не менее половины установленного норматива, то есть 45 ppm. Однако точность измерения содержания свинца во многих российских лабораториях ниже, чем в сертифицированных международных лабораториях [1]. В качестве причин можно назвать недостаточное техническое оснащение и отсутствие актуальной нормативно-методической документации.

В настоящее время на территории Российской Федерации продолжает действовать ГОСТ Р 50279.10-92 «Материалы лакокрасочные. Методы определения содержания металлов. Определение содержания общего свинца. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии», позволяющий определять содержание свинца в диапазоне от 0,01 до 2% (по массе) [2]. Необходимо отметить, что процент в данном случае рассчитывается на исходную навеску образца до операции высушивания, не позволяя сопоставлять полученные в соответствии с данным документом результаты с величиной норматива, выраженным в расчете на сухой вес. Существенным недостатком предложенного метода является проведение процедур пробоподготовки методами сухого или мокрого разложения, сложных в исполнении, продолжительных по времени и не гарантирующих отсутствия потерь определяемого элемента.

Обзор зарубежных исследований по анализу содержания свинца в красках позволяет проследить основные тенденции при выборе методов контроля содержания свинца в ЛКМ. Наиболее полная

классификация применяемых методов определения свинца представлена в публикации Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) [3], где приводится характеристика не только методов количественного анализа, но и экспрессных методов, в частности с применением доступных и недорогих химических тестов. Данные наборы позволяют устанавливать присутствие свинца в красках в концентрации от 0,5% по весу, что не отвечает поставленным требованиям по диапазонам определения, и, к сожалению, часто даёт ложноположительные или ложноотрицательные результаты.

Другой достаточно перспективный экспресс-метод анализа — рентгеновская флуоресценция (РФА). Рентгенофлуоресцентные приборы измеряют количество свинца на окрашенной поверхности при воздействии высокоэнергетического излучения. Метод достаточно дорогой, но незаменимый в случае необходимости скрининговых исследований множества поверхностей без их разрушения. Однако, как и любые экспресс-методы, РФА уступает в точности лабораторным методам количественного анализа, среди которых следует выделить атомно-абсорбционную спектроскопию с пламенной (FAAS) и электротермической атомизацией (AAS-ETA), а также оптическую эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES).

Пламенный метод AAS обычно предполагает использование воздушно-ацетиленового пламени для атомизации свинца при температурах порядка 2100–2400 °С и, как правило, позволяет определять концентрации свинца на уровне 100 ppm, поэтому он не подходит для определения более низких его концентраций. Помимо этого, определение свинца методом пламенной атомизации часто сопровождается неселективным поглощением и матричными эффектами, что требует применения специальных способов коррекции. Несмотря на отдельные недостатки метод пламенной AAS остается на текущий момент самым популярным методом.

Электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия (ЭТА) позволяет работать с очень низкими пределами обнаружения при малых объемах пробы — около 20 микролитров (мкл). Этот метод также применим для измерения свинца на уровне 100 ppm, однако можно добиться и более низких пределов обнаружения путем варьирования объема вводимой пробы и подбором оптимального профиля нагрева графитового атомизатора. Технике ЭТА также присуще влияние неселективного поглощения, связанного с рассеянием или молекулярным поглощением, но способов коррекции больше, например исполь-

зование химических модификаторов матрицы или коррекции фона на основе эффекта Зеемана.

Низкие пределы обнаружения могут быть достигнуты и методами оптико-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). В данных методах индуктивно связанная плазма, представляющая собой высокотемпературный ионизированный газ, состоящий из электронов и положительно заряженных ионов, используется для ионизации анализируемого образца. Методы с индуктивно связанной плазмой позволяют измерять концентрацию свинца в краске на уровне нескольких частей на миллион (ppm). Подобная чувствительность делает использование данных методов, казалось бы, оптимальным вариантом для решения поставленной задачи, однако высокая стоимость оборудования, эксплуатации и технического обслуживания ограничивает и даже делает невозможным массовое применение указанных методов и остается уделом научно-исследовательских лабораторий и центров.

В то же время применение высокочувствительных методов анализа еще не является гарантией достоверного определения следовых и ультраследовых содержаний металлов. Лимитирующей стадией анализа часто выступает пробоподготовка.

В большинстве методик предусмотрен достаточно традиционный подход — кислотное разложение образцов стружки краски, собранной с испытываемой поверхности, в концентрированных кислотах при нагревании с последующим разбавлением минерализата. В частности, подобный подход применялся при тестировании образцов бытовой краски из торговых сетей города Москвы, проведенном Центром «Эко-Согласие» и Ассоциацией качества краски [4]. Мокрое озоление испытываемой пробы массой 1 г проводили смесью кислот (серной и ортофосфорной) и перекиси водорода в химическом стакане при нагревании.

В настоящее время на смену классическим процедурам разложения образцов пришел метод микроволновой минерализации, в число преимуществ которого, помимо высокой производительности, входит полнота разложения пробы, отсутствие перекрестного загрязнения проб, если речь идет о системах закрытого типа. Системы микроволновой минерализации — самое удобное решение для пробоподготовки, причем большинство современных лабораторий располагает оборудованием для реализации данного способа пробоподготовки. Общий недостаток всех систем — ограниченность навески разлагаемого образца, что уменьшает представительность пробы и отражается на показателях прецизионности.

Микроволновая подготовка проб является универсальным способом для любого метода атомной спектроскопии.

Примером успешного применения микроволновой минерализации может служить широкомасштабное исследование свинца и кадмия в красках на водной основе, продаваемых в Нигерии [5]. Авторы исследования подвергали образцы краски кислотному гидролизу с использованием микроволновой минерализации и определяли содержание элементов с помощью оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Для этого около 1,0 г каждого высушенного образца краски взвешивали в закрытых тефлоновых сосудах и подвергали разложению в закрытой системе для микроволнового разложения, используя 10 мл 70% азотной кислоты и 3 мл 98% серной кислоты. Полнота извлечения свинца составила 80%. Несмотря на то, что предел обнаружения в работе не указан, по представленным результатам можно сделать вывод о достаточно низких уровнях определяемых концентраций свинца (от 98 ppm).

Достаточно подробное описание методики определения свинца в красках, также предусматривающее микроволновую минерализацию образцов, но с последующим ААС-анализом в пламени ацетилен–воздух, приведено в Руководстве лаборатории Государственного университета Трумэна (США) [6], при этом техника и режимы микроволнового разложения близки к применяемым в наших российских лабораториях для минерализации образцов различного происхождения: образцы массой примерно по 0,1 г подвергают минерализации в присутствии 2 см³ концентрированной азотной кислоты (особо чистой для анализа следовых металлов) и 1 см³ 30% перекиси водорода.

В этом же руководстве приводится удобный с практической точки зрения и простой в выполнении способ сбора образцов краски с поверхности, который позволяет получить и сохранять сухие образцы краски как с уже ранее окрашенных поверхностей, так и при исследовании новой продукции после предварительного нанесения краски на подходящую основу.

Поскольку ультранизкие пределы обнаружения требуют соблюдения специальных мер предосторожности для предотвращения контаминации образцов, то необходимо особо подчеркнуть важность использования особо чистых реактивов и создания условий для проведения следового анализа.

К числу источников загрязнения, по данным специальных исследований [7], могут отно-

ситься воздух лаборатории, содержащий определяемые примеси в виде пыли и аэрозолей, используемые в ходе анализа реактивы, посуда, дозаторы и даже сами химики-аналитики. В связи с этим необходимо предусмотреть меры предупреждения на стадии разработки методов контроля. Обязательным условием успешного проведения спектрального следового анализа становится использование реактивов (кислот) и деионизированной воды высокой степени очистки. Система очистки кислот методом перегонки без кипения позволяет снизить расходы на приобретение ультрачистых кислот. Получение сверхчистой воды обеспечивается любыми специальными системами известных производителей.

Таким образом, для обеспечения достоверного определения свинца на уровнях, регламентируемых ТРЕАЭС, необходимо обновление методической базы и разработка методов по определению свинца в лакокрасочных материалах с использованием современных аналитических приемов.

Цель исследования – разработка метода определения свинца в лакокрасочных материалах на уровнях не выше 0,0045% (45 ppm) методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией с использованием современных подходов к пробоподготовке образцов.

Материал и методы

В качестве объектов исследования выбрано девять образцов краски различных типов. Каждый образец был закодирован и промаркирован. Описание испытуемых красок, приведенное в соответствии с присвоенным порядковым номером приведено в табл. 1.

Образцы краски наносились на лист фанеры ФК шлифованной, площадь окрашиваемой поверхности составляла 900 см². Для нанесения каждого нового образца использовалась индивидуальная чистая малярная кисть. Образцы наносились в три слоя и выдерживались в обеспыленном помещении в течение двух суток до полного высыхания. Отбор сухой краски в виде стружки с поверхности проводили шпателем из нержавеющей стали в индивидуальные полипропиленовые контейнеры. При отборе обязательным условием являлось отсутствие повреждений подложки при соскабливании образца.

Перед проведением операций измельчения и гомогенизации полученную стружку помещали в графитовые тигли и высушивали в муфельной печи при температуре 130 °С в течение 2 ч

Испытуемые образцы лакокрасочных материалов
The tested objects of paintwork materials

Номер образца	Цвет	Описание
1	Белый	Краска для защитно-декоративной отделки фасадов; водно-дисперсионная акриловая; матовая, класс G ₃ EN 1062-1
2	Белый	Краска атмосферостойкая фасадная с защитой от плесени и водорослей, усиленная силоксаном; дисперсионно-акриловый полимер
3	Белый	Краска защитная для бетонных, кирпичных, штукатурных фасадов, водно-дисперсионная акриловая, с добавлением силикона; матовая, класс G ₃ EN 1062-1
4	Белый	Краска интерьерная для стен, водно-дисперсионная, матовая
5	Белый	Краска интерьерная для потолков, водно-дисперсионная, матовая
6	Светло-бежевый	Эмаль универсальная белая по дереву и металлу, алкидная
7	Серый	Эмаль по ржавчине, алкидно-уретановая, для антикоррозийной защиты чёрных металлов
8	Серый	Эмаль быстросохнущая по ржавчине, грунт-эмаль, однокомпонентная, для антикоррозийной защиты прокорродированных и чистых металлических поверхностей
9	Белый	Шелковисто-матовая латексная краска для обоев и других интерьерных поверхностей, водоразбавляемая, экологичная (для больниц, школ, детских садов)

до достижения абсолютно сухого состояния. Полученные образцы дополнительно растирали в ступке до получения более мелкой стружки.

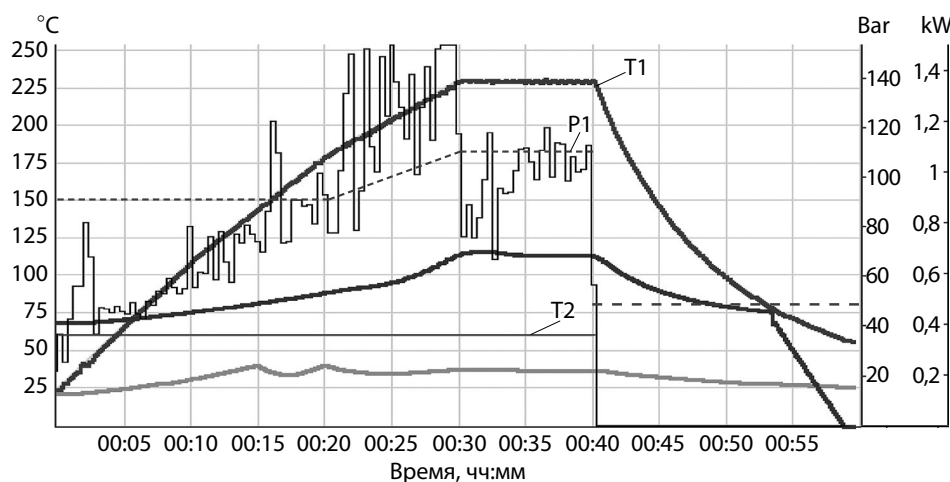
Пробоподготовку проводили методом микроволновой минерализации, выбранного как наиболее экспрессный, «чистый» метод, минимизирующий возможные потери аналитов в процессе деструкции матрицы. Для проведения процесса разложения использовали микроволновый реактор высокого давления Milestone UltraWave. Величина навески разлагаемых образцов краски составила 0,1 г. Разложение проводили в фторопластовых пробирках, совместимых с данным типом микроволновых печей.

Взвешенные образцы заливали минерализующим раствором, содержащим 4 см³ 69% азотной кислоты и 1 см³ деионизированной воды 1-го клас-

са чистоты по ГОСТ Р 52501-2005 [8], свежеприготовленной и полученной при помощи системы очистки воды Milli-Q Integral 5 (Merck, Германия), и выдерживали в вытяжном шкафу до окончания бурной реакции.

Для осуществления минерализации использовали программу разложения для полимерных образцов, предусматривающую проведение процесса в 4 стадии. Условия разложения, а также иллюстративная модель протекания минерализации представлены на рисунке.

По окончании процесса разложения пробирки с образцами извлекали из реактора и выдерживали в вытяжном шкафу до достижения полной дегазации и обесцвечивания раствора. Прозрачный минерализат количественно переносили в полипропиленовые центрифужные пробирки ёмко-



Параметр «Общий метод отбора образцов полимеров»	
Давление нагрузки	40.0 10
Устройство для охлаждения сосуда	40 °C
Давление после запуска	снижено
Скорость высвобождения	8 bar/мин
Температура ниже	80 °C
Аксессуар	RACK-15 (15)

Программа MW "Общий метод получения образцов полимеров"				
№	чч:мм	T1, °C	T2, °C	P1
1	00:10	110	60	90.0 10
2		180	60	90.0 10
3		230	60	110.0 10
4		230	60	110.0 10

Минерализация образцов лакокрасочной продукции.
Mineralisation of paintwork samples.

Таблица 2 / Table 2

Валидация метода определения свинца в лакокрасочных материалах
Validation of method of determination of lead in paintwork materials

Исследуемый объект	Уровень внесения, ppm	Средняя полнота извлечения, %	Диапазон полноты извлечения, %	Среднее квадратичное (стандартное) отклонение, %
Краска интерьерная для потолков, водно-дисперсионная, матовая	9	92	86–102	5,7
	18	93	88–101	5,1
	45	101	96–108	3,2
	90	84	78–92	4,4

стью 50 см³ и довели объём раствора до 25 см³ деионизированной водой 1-й степени чистоты.

Полученные растворы центрифугировали в течение 10 мин при скорости вращения ротора 10000 об/мин. Затем растворы декантировали от осадка в чистые полипропиленовые пробирки ёмкостью 50 см³ и анализировали.

В соответствии с описанной процедурой готовили по два параллельных образца каждого типа краски.

Измерение содержания свинца проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на спектрофотометре ContrAA 800-D. В качестве источника внешнего излучения использована ксеноновая короткодуговая лампа сплошного спектра. Измерения проводились на длине волны 283,3060 нм, учет неселективного поглощения осуществлялся с помощью измерения поглощения на длине волны вблизи атомной линии поглощения. Измерения проводились при использовании 3 оценочных пикселей. Ввод пробы осуществляли автоматически в кювету с платформой, объём вводимой пробы – 20 мкл. Температурный режим ЭТА: высушивание – 20 с при температуре 80 °С, 20 с при температуре 90 °С, 10 с при температуре 110 °С, озоление – 20 с при температуре 350 °С и 10 с при температуре 850 °С, атомизация – 4 с при температуре 1900 °С, отжиг – 4 с при температуре 2450 °С.

Эффективность разработанного подхода доказана при валидации метода на 20 модельных образцах одного из исследованных типов красок – краска интерьерная для потолков, водно-дисперсионная, матовая, образец № 5, с внесением аналита на уровнях 1–10 нижних пределов количественного определения.

Предел количественного определения метода оценивался как 10-кратная величина стандартного отклонения аналитического сигнала испытываемого образца и составил 9 ppm.

Предел обнаружения метода, оцениваемый как трёхкратное стандартное отклонение сигнала холостого образца, составил 0,08 ppm, что соответствует показателям, характерным для данного метода анализа.

Результаты и обсуждение

Результаты, полученные при валидации метода определения свинца на образцах краски представлены в табл. 2. Для каждого уровня внесения выполнено по 5 измерений содержания свинца.

Полученные в результате валидации предлагаемого метода определения свинца в красках удовлетворительные данные по степени извлечения и повторяемости позволяют сделать вывод о пригодности метода для решения поставленной аналитической задачи. На уровне половины норматива, что соответствует 45 ppm, СКО составило 3,2% при практически полном извлечении аналита, что подтверждает отсутствие потерь свинца на стадии пробоподготовки. Более того, данный метод позволяет с высокой степенью достоверности производить контроль содержания свинца в красках на уровнях в 10 раз ниже предельно допустимой концентрации, рекомендуемой в ТР ЕАЭС.

Дальнейшее снижение пределов количественного определения будет ограничиваться возрастающей ошибкой определения.

Результаты измерения содержания свинца во всех исследуемых образцах лакокрасочных материалов представлены в табл. 3.

Проанализировав результаты, полученные при измерении содержания свинца в 9 образцах лакокрасочной продукции по схеме, предлагаемой в описываемой методике, можно сделать уверенный вывод об отсутствии превышений предельно допустимых содержаний свинца с учетом предполагаемого снижения норматива до 0,009%. В 7 образцах белой краски из 9 исследованных образцов можно говорить о присутствии незначительного

Таблица 3 / Table 3

**Результаты измерения содержания свинца
в образцах лакокрасочных материалов
Measured results for lead content in paint samples**

№ образца	Содержание Pb в растворе (25 см ³), мкг/л	Фактор разведения	Содержание Pb в пересчёте на сухой вес, ppm
1	9,438	1	1,609
2	5,098	1	1,274
3	1,963	1	0,491
4	75,55	4	18,75
5	65,20	3	16,3
6	13,65	1	3,41
7	1,458	1	0,365
8	7,259	1	1,814
9	1,259	1	0,316

содержания свинца ниже установленного предела количественного определения метода. Отсутствие свинца в этих образцах может рассматриваться, с одной стороны, как доказательство экологичности используемого сырья, тем более что для исследования были отобраны образцы, предназначенные для интерьерных и фасадных работ в жилых помещениях в том числе школах, больницах, детских садах, где предъявляются очень высокие требования к гигиенической безопасности используемых строительных и отделочных материалов.

Однако, с другой стороны, полученный результат может быть связан с отсутствием красящего пигмента. Как известно, самые высокие содержания свинца и других элементов обусловлены присутствием пигментов. Образцы под номерами 4 и 5 имеют окраску, и в них обнаружено более высокое содержание свинца. Оба образца представляют собой эмаль по ржавчине, в которых содержание свинца было выявлено на уровнях 18,75 ppm в алкидно-уретановой эмали и 16,3 ppm в быстросохнущей.

Образец 6, хотя и позиционируется как эмаль белая, фактически имеет светло-бежевую окраску и в нём также отмечается более высокое (3,41 ppm) содержание свинца по сравнению с образцами, не содержащими пигмента.

С методической точки зрения объем исходного раствора минерализата 25 см³ позволяет определять следовые количества элемента. При необходимости возможно разбавление раствора. В настоящем исследовании образцы с содержанием свинца на уровне 16–18 ppm анализировали

при 3- и 4-кратном разведении. Практически все современные модели спектрофотометров подбирают и проводят данную операцию автоматически, поэтому не требуются дополнительные методические приёмы или повторный анализ разбавленных образцов.

Заключение

Результаты проведенного исследования по разработке методики определения ультранизких содержаний свинца в лакокрасочной продукции показывают пригодность аналитической системы, включающей электротермический вариант атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным микроволновым разложением для анализа свинца в образцах сухих красок, отобранных с обработанной поверхности.

Микроволновая минерализация позволяет увеличить экспрессность метода в целом, избежать потерь анализируемого элемента при пробоподготовке и, напротив, минимизировать шансы контаминации из воздуха лаборатории и используемой при разложении химической посуды, что выражается в улучшении параметра повторяемости. Преимуществом микроволнового метода является его универсальность, доказанная при разложении различных типов лакокрасочных материалов: водно-дисперсионных, акриловых, алкидных, уретановых, усиленных силоксаном. Во всех случаях удается достичь удовлетворительного извлечения анализируемого вещества из матрицы.

Результаты практической апробации метода на реальных образцах красок показали отсутствие повышенных содержаний свинца в исследуемой продукции, а также возможность качественного анализа присутствия следовых и ультраследовых количеств свинца на уровнях, меньших предела количественного определения.

Использование предлагаемого метода позволит успешно контролировать содержание свинца в лакокрасочных материалах на уровнях, соответствующих международным стандартам и в перспективе обеспечить выполнение требований Технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности лакокрасочных материалов» в отношении снижения нормативного показателя до 0,009%. Разработка и внедрение доступного для массового применения метода контроля свинца позволит таким образом оградить рынок ЛКМ от недобросовестных производителей, расширить экспорт отечественной продукции и снизить негативное влияние свинецосодержащих красок на здоровье населения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свинец в краске – угроза нашему здоровью. Москва. Эко-согласие. Март 2020. Доступно: <https://svinets-v-kraske-ugroza-zdoroviu> (дата обращения: 30 марта 2022)
2. Свинец в красках для бытового применения в России. Страновой доклад. Эко-согласие. М., Октябрь: 2016. Доступно: <https://www.ecoaccord.org/edu/Eco-Accord%20lead%20in%20paint%20report%202027%20October%202016%20final.pdf> (дата обращения: 30 марта 2022)
3. ГОСТ Р 50279.10-92 (ИСО 6503-84). Материалы лакокрасочные. Методы определения содержания металлов. Определение содержания общего свинца. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. М.: Издательство стандартов; 1993.
4. World Health Organization Brief guide to analytical methods for measuring lead in paint. Second edition. 2020.
5. Apanpa-Qasim A.F.I., Adeyi A., Mudliar S.N., Raghunathan K., Thawale P. Examination of Lead and Cadmium in Water-based Paints Marketed in Nigeria. *J Health Pollut.* 2016; 6(12): 43–9.
6. Determination of Lead in Paint Chip Samples Using Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. Truman State University CHEM 222 Lab Manual. Доступно: <https://studylib.net/doc/8283814/determination-of-lead-in-paint-chip-samples-using-flame-a...?> (accessed 31 march 2022).
7. Коркина Д., Кларк-Карская Ю., Иванова А., Захарова А., Кузин А., Гринштейн И. Чистое рабочее место – комплексное решение проблемы загрязнения проб при проведении следового элементного анализа. *Аналитика.* 2016; 2(27): 58–68.
8. ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987). Вода для лабораторного анализа. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2005.

REFERENCES

1. Lead in paint – a threat to our health. Moscow: Eco-Accord. March 2020. Available at: <https://svinets-v-kraske-ugroza-zdoroviu> (accessed 30 march 2022) (in Russian)
2. Lead in paints for domestic use in Russia. Country Report. Moscow. October, 2016 Available at: <https://www.ecoaccord.org/edu/Eco-Accord%20lead%20in%20paint%20report%2027%20October%202016%20final.pdf> (accessed 30 march 2022) (in Russian)
3. Stage Standard 50279.10-92 (ISO 6503-84). Paint and varnishes. Test methods of metal content. Determination of "soluble" lead content. Flame atomic absorption spectrometric method and dithizone spectrophotometric method. Moscow: Standards Publishers; 1993. (In Russian)
4. World Health Organization Brief guide to analytical methods for measuring lead in paint. Second edition. 2020.
5. Apanpa-Qasim A.F.I., Adeyi A., Mudliar S.N., Raghunathan K., Thawale P. Examination of Lead and Cadmium in Water-based Paints Marketed in Nigeria. *J Health Pollut.* 2016; 6(12): 43–9.
6. Determination of Lead in Paint Chip Samples Using Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. Truman State University CHEM 222 Lab Manual. – Available at: <https://studylib.net/doc/8283814/determination-of-lead-in-paint-chip-samples-using-flame-a...?> (accessed 31 march 2022).
7. Korcina D., Clark-Karskaia J., Ivanova A., Zakharova A., Kuzin A., Grinstein I. Clean workplace - a comprehensive solution to the problem of sample contamination in trace element analysis. *Analytika.* 2016; 2(27): 58–68. (In Russian)
8. Stage Standard 52501-2005 (ISO 3696:1987). Water for analytical laboratory use. Specifications. Moscow: Standardinform; 2005. (In Russian)

ОБ АВТОРАХ:

Федорова Наталия Евгеньевна (Fedorova Nataliya Evgenjevna), доктор биологических наук, зав. отделом аналитических методов контроля, ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, г. Мытищи, Российская Федерация. E-mail: fedorovane@fferismana.ru

Егорова Марина Валентиновна (Egorova Marina Valentinovna), кандидат биологических наук, старший научный, сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, г. Мытищи, Российская Федерация. E-mail: analyt1@yandex.ru

Родионов Александр Сергеевич (Rodionov Aleksandr Sergeevich), младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, г. Мытищи, Российская Федерация. E-mail: rodionovas@fferismana.ru

Богданова Юлия Юрьевна (Bogdanovna Yuliya Yurevna), ведущий инженер отдела аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, г. Мытищи, Российская Федерация. E-mail: bogdanovayuu@fferismana.ru

Хамидулина Халидия Хизбулаевна (Khamidulina Khalidiya Khizbulaevna), доктор медицинских наук, директор филиала РПОХБВ ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора; профессор, заведующая кафедрой гигиены ФГБОУ ДПО РМАНПО Минздрава России, 121087, г. Москва, Российская Федерация. 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, 121087 г. Москва, Российская Федерация. 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

