

Выбор порошка-носителя аналитов для приготовления градуировочных образцов при рентгенофлуоресцентном анализе сварочных аэрозолей

Т.В. Степанова, А.Н. Смагунова*, Е.Н. Коржова

Иркутский государственный университет, Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1

*Адрес для переписки: Смагунова Антонина Никоновна, E-mail: rfa@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 5 марта 2015 г., после исправлений – 28 мая 2015 г.

Введение. Рассмотрены процессы образования твердой составляющей сварочных аэрозолей (ТССА); показано, что частицы ТССА отличаются фазовым и химическим составом, дисперсностью в зависимости от свариваемых материалов и условий сварки; основными фазами являются магнетит Fe_3O_4 и железомарганцевая шпинель $MnFe_2O_4$. **Проблема.** Определение градуировочных характеристик неdestructивных методик рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и проверка правильности методик количественного химического анализа ТССА осложнены отсутствием стандартных образцов. Создание аттестованных смесей, адекватных реальным пробам ТССА, собранным на фильтр, затруднено из-за сложности их физико-химических свойств. **Эксперимент.** Приготовлены синтетические образцы в виде тонкой органической пленки, содержащей порошковые соединения элементов, контролируемых в ТССА. Проведены исследования по выбору порошкового носителя аналитов для создания аттестованных смесей. Оценено максимальное значение размера зерен порошка, когда эффектом микроабсорбционной неоднородности можно пренебречь на фоне случайной погрешности изготовления пленочных аттестованных смесей. Экспериментально доказано, что в качестве порошка-носителя аналитов при создании градуировочных образцов для неdestructивных методик РФА проб ТССА допустимо применять любые соединения элементов, если размер их частиц менее 4 мкм. **Результаты.** Создан комплект пленочных аттестованных смесей, которые можно рекомендовать в качестве градуировочных образцов для неdestructивных методик РФА; погрешность их изготовления характеризуется коэффициентом вариации 5-6 %.

Ключевые слова: твердая составляющая сварочных аэрозолей, рентгенофлуоресцентный анализ, аттестованные смеси, размер частиц, эффект микроабсорбционной неоднородности.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 139-145

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.011

The choice of analytes' powder-carrier for preparing calibration samples when analyzing welding fumes using X-ray fluorescence

T.V. Stepanova, A.N. Smagunova*, E.N. Korzhova

Irkutsk State University, ul. K. Marksa., 1, Irkutsk, 664003, Russian Federation

*Corresponding author: Antonina N. Smagunova, E-mail: rfa@chem.isu.ru

Submitted 05 March 2015, received in revised form 28 May 2015

The processes of forming the solid component of welding fumes (SCWF) are considered; the particles of SCWF are shown to differ in phase and chemical composition, and dispersion depending on welding materials and welding conditions; the magnetite Fe_3O_4 and the iron-manganese spinel $MnFe_2O_4$ are the main phases. The determination of calibration characteristics of non-destructive techniques and the validation of the techniques for quantitative chemical analysis of SCWF are complicated by the lack of certified reference materials. The development of certified mixtures, appropriate to real samples of SCWF collected on a filter, is difficult because of the complexity of their physical and chemical properties. The synthetic samples were prepared in the form of an organic thin film containing the powder compounds of elements controlled in the SCWF. The studies were conducted to choose the powder-carrier of analytes for developing the certified mixtures. The maximum size value of powder grains were estimated when the effect of micro absorption heterogeneity can be neglected on the background of random error in preparing film certified mixtures. It is

experimentally proven that any element compounds are suitable for use as a powder-carrier of analytes in developing the calibration samples for the non-destructive techniques of X-ray fluorescence analysis (XRF) of SCWF samples if their particle sizes are less than 4 microns. A set of film certified mixtures was developed, which can be recommended as the calibration samples for the non-destructive XRF techniques; the error in their preparation is characterized by the variation coefficient of 5-6 %.

Keywords: solid component of welding fumes, X-ray fluorescence analysis, certified mixtures, particle sizes, effect of microabsorption heterogeneity.

Введение

В воздушной среде производственных помещений при сварочных работах и других аналогичных способах обработки металлов образуются сварочные аэрозоли (СА). Они обладают фиброгенным действием и при длительном выполнении работ способствуют развитию пневмокониоза [1]. По характеру образования СА относятся к аэрозолям конденсации и представляют собой дисперсную систему, в которой дисперсионной средой является смесь газов – газовая составляющая сварочного аэрозоля, а дисперсной фазой – мелкие частицы твердых веществ, которые в наибольшей степени влияют на здоровье сварщика [1-3].

Общая схема образования компонентов ТССА представляется таким образом: зарождение аэрозольных первичных частиц из высокотемпературного пересыщенного пара; рост их размеров за счет конденсации или коагуляции, включая развитие структуры «ядро-оболочка» [3, 4]. Эти механизмы формирования ТССА обуславливают широкий диапазон размеров частиц, который можно разделить на классы: ультрадисперсные (менее 0.1 мкм), мелкие (0.1-2.5 мкм) и крупные (более 2.5 мкм); последний класс образуется, в основном, выбросами брызг из расплавленной сварочной ванны [4, 5]. Около 85 % ТССА составляют частицы размером от 0.05 до 1.5 мкм, которые представляют собой наибольшую биологическую опасность для сварщиков, так как они достигают области газообмена в легких [3].

ТССА состоит из элементов основных (Mn, Fe, Si, K, Na, Ca, Ti, Al, Mg, F и Cr) и примесных (As, Cu, Rb, Sn, Zr, Sr, Nb, Mo, Ag, Sb, Ba и Pb) [6, 7]. Содержание первых изменяется от $n \cdot 10^{-2}$ до $n \cdot 10$ % мас. в зависимости от условий сварки, при этом содержание Fe и Mn достигает в отдельных случаях 55 и 20 % мас. соответственно [8, 9]. В зависимости от способов сварки, состава свариваемых и сварочных материалов, типов электродных покрытий и состава защитного газа частицы ТССА отличаются между собой не только составом и дисперсностью, но морфологией и структурой [3, 5]. По данным физико-химических исследований они представляют собой сложную смесь металлов (Fe, Mn, Zn и др.), их оксидов (FeO , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 и др.), шпинелей ($MnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , $CaFe_2O_4$ и др.), фторидов (NaF , K_2SiF_6 , CaF_2 и др.), соединений хрома (CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$), силикатов ($CaSiO_3$, $Fe_2[SiO_4]$, $Mn_2[SiO_4]$ и др.), но основными фазами являются магнетит Fe_3O_4 и железомарганцевая шпинель $MnFe_2O_4$ [2, 5, 10-12]. Слож-

ность физико-химических свойств ТССА связана с тем, что отдельные его компоненты конденсируются при различных температурах.

Для определения состава ТССА в аналитической практике, в основном, применяют деструктивные методы анализа: атомно-абсорбционный (ААА), атомно-эмиссионный (АЭА), АЭА с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭА), масс-спектрометрию с ИСП (ИСП-МС), фотометрический и электрохимические [2, 13, 14]. Из недеструктивных методов используют рентгенофлуоресцентный анализ и инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) [15-18]. Преимуществом деструктивных методик анализа ТССА является возможность получения градуировочных характеристик с помощью синтетических одно- и многоэлементных растворов [2]. К недостаткам следует отнести неполное вскрытие материала пробы и потерю аналитов при термическом или кислотном разложении нагруженных аспирационных фильтров вследствие сложного химического и фазового состава ТССА.

Недеструктивный ИНАА в аналитической практике при анализе ТССА применяется редко, вероятно, из-за сложного аппаратного оформления. Метод РФА является многоэлементным и экспрессным, однако определение его градуировочных характеристик осложнено отсутствием отечественных стандартных образцов (СО), адекватных по физико-химическим свойствам пробам ТССА, собранным на фильтр. Из мировой практики нам известно всего два СО состава СА. Один из них (BCR-545; IRMM, Бельгия) представляет собой частицы СА на фильтре, в котором аттестовано содержание общего хрома и Cr(VI) [19]. Другой СО (MSWF-1; HSL, Великобритания) представляет порошок ТССА, собранный при сваривании мягкой стали, в котором аттестованное содержание (% мас.) Fe, Mn и Zn составляет 42.8 ± 0.7 , 1.48 ± 0.03 и 21.7 ± 0.9 соответственно [20, 21]. Разработана технология создания СО состава атмосферных аэрозолей в виде тонкой органической пленки, содержащей порошок материал – носитель аэрозолей [22, 23]. Погрешность их изготовления характеризуется коэффициентом вариации, равным 4-7 % в зависимости от аналита.

Целью данной работы было создание аттестованных смесей для определения градуировочных характеристик недеструктивных методик РФА и контроля правильности результатов методик количественного химического анализа СА, но сложность физико-химических свойств ТССА затруднит изготовление пленочных аттестованных смесей

(АС) по указанной выше технологии [22, 23]. Для достижения поставленной цели необходимо выбрать порошковый носитель элементов, контролируемых в ТССА.

Экспериментальная часть

Исследования выполняли на рентгеновском флуоресцентном спектрометре VRA-30 («Carl Zeiss», Германия): рентгеновская трубка с Rh-анодом (режим работы: напряжение 40 кВ; сила тока 40 мА), кристалл-анализатор LiF (200), детектор – сцинтилляционный. Для учета аппаратного дрейфа интенсивности I_i аналитических линий регистрировали в относительных единицах $I_{отн} = I_i/I_p$, где I_p – интенсивность флуоресценции, измеренная от образца-репера, спрессованного из порошковой смеси (соотношение 19 : 1) борной кислоты и соединений Fe_2O_3 , MnO_2 , NiO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , CaF_2 , SiO_2 . Интенсивность I_{ϕ} фона измеряли рядом с аналитической линией элемента i . Для учета зависимости I_{ϕ} от длины волны использовали фоновые образцы, представляющие тонкие органические пленки, содержащие измельченный порошок SiO_2 [24].

Ультразвуковую обработку смеси порошка-носителя аналита и раствора полимера выполняли на автоматическом дезинтеграторе UD-20 (частота 22 кГц). Размер частиц порошковых препаратов определяли на лазерном дифракционном анализаторе Analysette КОМПАКТ («Fritsch», Германия), их фазовый состав – на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Результаты и их обсуждение

Для создания АС, адекватных по составу реальным пробам ТССА, собранным на аспирационные фильтры, следует подобрать порошковый носитель аналитов, который можно представить как смесь Fe_3O_4 и $MnFe_2O_4$. Для синтеза $MnFe_2O_4$ испытали две известные методики: первая основана на осаждении гидроксидов металлов, вторая – на карбонатном осаждении двойных солей [25, 26].

По первой методике в 10 %-ный раствор NaOH, нагретый до 70-90 °С, вводили горячие растворы солей $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Образовавшуюся суспензию при постоянном перемешивании выдерживали при температуре 90 °С в течение 1 ч, после ее охлаждения осадок отделяли от раствора и высушивали при 100 °С. Синтезированный порошок имел темно-коричневый цвет, но не проявлял магнитных свойств, характерных для железомарганцевой шпинели [25, 26].

Согласно второй методике кристаллогидраты $MnSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ растворяли в кипящей воде при постоянном перемешивании до образования насыщенного раствора солей, затем добавляли избыток горячего насыщенного раствора $(NH_4)_2CO_3$. Выпавший осадок отделяли от раствора декантацией, промывали водой для

удаления сульфат- и карбонат-ионов, высушивали при 100 °С. Порошок сплавляли при температуре 800 °С с добавкой KCl (10 % по массе), его добавка необходима для снижения температуры сплавления [27]. Синтезированный порошок был черного цвета и проявлял магнитные свойства, но рентгенофазовый анализ показал, что он, кроме $MnFe_2O_4$, содержит примеси оксидов Mn и Fe, следовательно, не пригоден для изготовления АС, адекватных по составу реальным пробам ТССА.

Известно, что в гомогенных образцах интенсивность линий рентгеновского спектра не зависит от химической связи излучающего атома, но в случае их гетерогенности эта зависимость имеет место вследствие эффекта микроабсорбционной неоднородности (МАН), который обусловлен размером (D) частиц и различием поглощающих характеристик зерен α (μ_{α}), содержащих излучающий атом, и зерен β (μ_{β}) наполнителя [24, 28]. На примере соединений Fe и Pb экспериментально оценили максимальное значение D зерен порошка-носителя аналитов, когда эффектом МАН можно пренебречь на фоне случайной погрешности изготовления пленочных АС. Для этого приготовили две группы порошковых препаратов: первая представлена FeO («ч»), Fe_2O_3 («ос.ч»), Fe_3O_4 , FeS_2 , а вторая – PbO («ч»), PbS; в качестве наполнителя использовали CaF_2 («ос.ч») и SiO_2 (кварц). Размер частиц исходных порошков был менее 70 мкм. Химический состав приготовленных смесей представлен в табл. 1. Материал каждой смеси массой 2 г независимо истирали в агатовой ступке с добавлением этанола в течение различного времени

Таблица 1

Химический состав порошковых смесей

№ п.п.	Содержание соединения в смеси, % мас.						
	FeO	Fe_3O_4	FeS_2	PbO	PbS	CaF_2	SiO_2
1	45.5	-	-	-	-	45.5	9.0
2	36.6	-	-	-	-	54.4	9.0
3	22.7	-	-	-	-	68.3	9.0
4	11.4	-	-	-	-	79.6	9.0
5	-	41.65	-	-	-	41.65	16.7
6	-	33.3	-	-	-	50.0	16.7
7	-	20.8	-	-	-	62.5	16.7
8	-	10.4	-	-	-	72.9	16.7
9	-	-	50.0	-	-	50.0	-
10	-	-	40.0	-	-	60.0	-
11	-	-	25.0	-	-	75.0	-
12	-	-	12.5	-	-	87.5	-
13	-	-	-	25.0	-	50.0	25.0
14	-	-	-	20.0	-	26.7	53.3
15	-	-	-	15.0	-	28.3	56.7
16	-	-	-	10.0	-	30.0	60.0
17	-	-	-	-	25.0	50.0	25.0
18	-	-	-	-	20.0	26.7	53.3
19	-	-	-	-	15.0	28.3	56.7
20	-	-	-	-	10.0	30.0	60.0

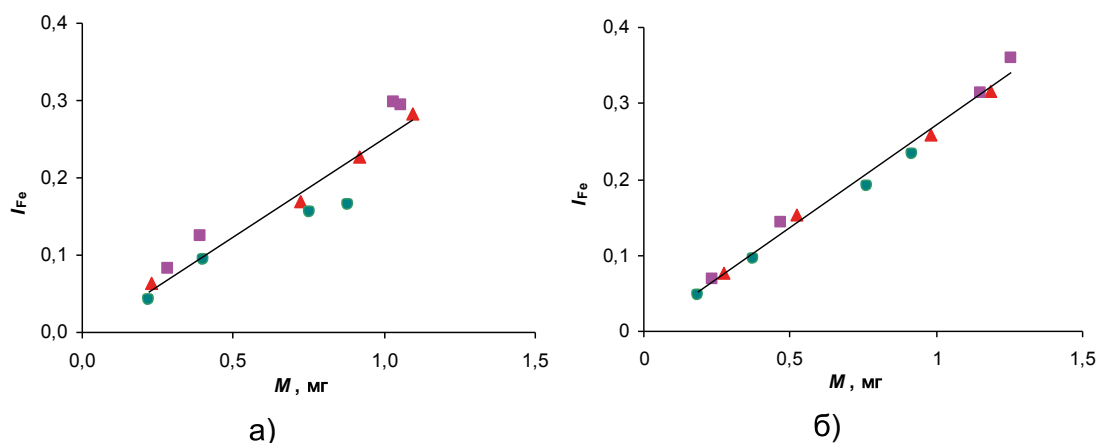


Рис. 1. Зависимость интенсивности FeKα-линии от массы Fe в излучателях Fe₃O₄ (■), FeO (▲) и FeS₂ (●) при *t* (мин): а – 15, б – 150

t, равного 15, 20, 40, 60, 90, 150 мин, и использовали его в качестве порошка-носителя аналита при создании тонких органических пленок по технологии работы [23]. Из каждой приготовленной пленки с помощью специального приспособления штамповали 7 излучателей диаметром 3.5 см; их поверхностная плотность P_s , равная 4-6 мг/см², соответствует P_s экспонированных фильтров. Излучатели помещали в пластмассовые кюветы, входящие в комплект спектрометра VRA-30, измеряли интенсивности I_i линий FeKα- ($\lambda = 0.1937$ нм), PbLα-линий ($\lambda = 0.1175$ нм) и рассеянного излучения I_ϕ рядом с ними (λ_ϕ равно 0.1974 и 0.1212 нм соответственно).

Для каждого времени измельчения строили графики зависимости I_i от массы M_i аналита, представленного различными соединениями. Независимо от их вида функцию $I_i = f(M_i)$ аппроксимировали одной прямой. В этих условиях рассеяние (коэффициент вариации V_0) точек вокруг прямой $I_i = f(M_i)$ будет определяться эффектом МАН и техникой эксперимента V_b (нестабильность работы аппаратуры, качество приготовления излучателя, включая неравномерность распределения частиц порошка по площади пленки). Оценка по критерию Кохрена [29] показала, что дисперсии V_b^2 однородны, несмотря на различное время измельчения порошков: значение V_b для FeKα- и PbLα-линий составляет 4.2 и 4.6 % соответственно. На рис. 1 помещены графики

зависимости интенсивности FeKα-линии от массы Fe в пленочных АС, приготовленных из препаратов, истертых в течение 15 и 150 мин. Для препаратов, измельченных в течение 15 (рис. 1, а) и 150 мин (рис. 1, б), значение V_0 составляет 12 % и 5.5 % соответственно. Следовательно, уменьшение V_0 связано со снижением эффекта МАН.

Аналогичные зависимости $I_i = f(M_i)$ получили для PbLα-линии и рассчитали коэффициенты вариации V_0 , характеризующие рассеяние точек вокруг прямой. На рис. 2 показано увеличение отношения V_0^{15}/V_0^j от времени измельчения порошков, где V_0^{15} и V_0^j – коэффициенты вариации для порошка-носителя, измельченного в течение 15 и *j* мин соответственно. Для некоторых препаратов определен средний размер (\bar{D}) частиц (значения \bar{D} приведены на рис. 2).

Для препаратов Pb, измельченных в течение 15 мин, значение V_0 составляет 10 %; в течение 150 мин – 4.5 %. Различное изменение величины V_0 для Pb и Fe, вероятно, обусловлено различной твердостью их соединений: в частности, по шкале Мооса твердость PbS и FeS₂ составляет 2.5-3 и 6-6.5 соответственно [30, с. 154, 184]. Поэтому изменение размера частиц PbS и FeS₂ в зависимости от времени измельчения будет отличаться. После истирания в течение 150 мин порошков, содержащих PbS, \bar{D} составляет 3.5 мкм (при диапазоне *D* от 0.5 до 15 мкм), вместе с тем для порошков, содержащих FeS₂, \bar{D} составляет 4.2 мкм (при диапазоне *D* от 0.5 до 20 мкм).

Учитывая погрешность приготовления пленочных излучателей [23], допустимо принять, что порошок-носитель аналитов, измельченный в течение 150 мин, можно использовать при изготовлении градуировочных образцов для методик РФА проб ТССА. К сожалению, такие АС не пригодны для проверки правильности деструктивных методик количественного химического анализа вследствие их несоответствия реальным пробам ТССА по физико-химическим свойствам.

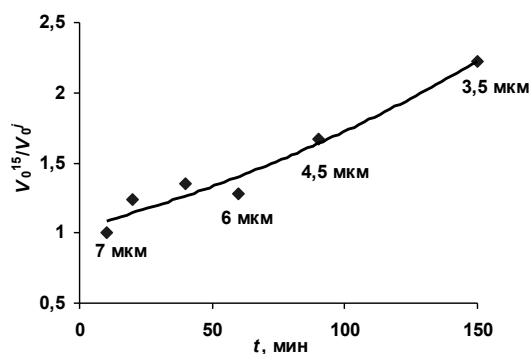


Рис. 2. Зависимость V_0^{15}/V_0^j от времени измельчения порошка для PbLα-линии

Таблица 2

Оценка качества пленочных АС

Аналит	Коэффициент вариации (%) при измерении							
	I_i				$I_i/I_{ф}$			
	$V_{тэ}$	$V_{и}$	$V_{пл}$	V_{Σ}	$V_{тэ}$	$V_{и}$	$V_{пл}$	V_{Σ}
Fe	1.1	5.7	н/з	5.8	1.7	1.5	н/з	2.3
Mn	1.8	5.6	н/з	5.9	3.0	3.6	н/з	4.7
V	4.4	6.2	н/з	7.6	4.1	5.2	н/з	6.6
Cr	2.0	6.0	н/з	6.3	2.9	4.0	н/з	4.9
Ni	1.4	5.3	н/з	5.5	2.3	3.1	н/з	3.9

Примечание: н/з – погрешность незначима.

Оценка качества приготовления экземпляров пленочных АС

Приготовили многокомпонентные порошковые препараты, содержащие оксиды элементов (Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 и NiO), контролируемых в ТССА; в качестве наполнителя использовали смесь CaF_2 и SiO_2 . Содержание (% мас.) Fe изменяется в пределах от 20 до 50, Mn – (2-10), V – (4-10), Cr – (2-10), Ni – (2-8). Порошковые смеси готовили согласно выбранным ранее условиям. Масса аналитов в пленочных излучателях изменяется от 0.015 до 5.0 мг.

Погрешность изготовления индивидуальных экземпляров пленочных образцов устанавливали с помощью недеструктивного метода РФА, планируя эксперимент по схеме двухфакторного дисперсионного анализа [29]. С этой целью использовали несколько порошковых препаратов, на основе которых готовили 2 пленки одинакового состава, из каждой штамповали по 7 излучателей. От каждого излучателя в условиях повторяемости регистрировали интенсивности I_i аналитических линий и рассеянного излучения $I_{ф}$. При таком планировании эксперимента суммарная погрешность (коэффициент вариации V_{Σ}) эксперимента разлагается на следующие составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{тэ}^2 + V_{и}^2 + V_{пл}^2,$$

где $V_{тэ}$ – коэффициент вариации, обусловленный техникой эксперимента (нестабильность работы аппаратуры, включая установку излучателя в спектрометр) и статистической природой рентгеновского излучения; $V_{и}$ – коэффициент вариации, характеризующий нестабильность физико-химических свойств индивидуальных пленочных излучателей, отштампованных из одной пленки (вариация толщины пленки, неравномерность распределения порошка в ней); $V_{пл}$ – коэффициент вариации, обусловленный нестабильностью условий изготовления пленок одного химического состава (точность взятия навесок порошка-носителя и полимера, однородность их смеси и степень очистки стеклянной поверхности, на которую она выливается).

Результаты дисперсионного анализа, представленные в табл. 2, показывают, что для всех элементов основной вклад в величину V_{Σ} вносит погрешность изготовления экземпляров АС: значение

$V_{и}$ составляет 5.3-6.2 % в зависимости от элемента; вклад компонента $V_{пл}$ незначим. При использовании в качестве аналитического параметра отношения $I_i/I_{ф}$ величина $V_{и}$ снижается примерно в 1.2-4 раза. Следовательно, погрешность $V_{и}$ определяется, в основном, вариацией толщины пленки, из которой штампуются индивидуальные излучатели.

Заключение

При создании пленочных аттестованных смесей для определения градуировочных характеристик методик РФА проб ТССА, собранных на фильтр, допустимо использовать различные соединения контролируемых элементов, если размер их частиц менее 4 мкм. Стабильность их изготовления характеризуется коэффициентом вариации, равным 5-6 %, в зависимости от аналита.

Благодарности

Работа выполнена в рамках задания №2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (код проекта: 771).

Acknowledgement

The work is done in the framework of task No. 2014/51 for executing public works in the sphere of scientific activities under the structure of the fundamental part of the state task of the Ministry of Education and Science of Russia (project code: 771).

Литература

1. Гришагин В.М., Еремин Л.П., Деменкова Л.Г. Методы исследования сварочного аэрозоля, образующегося при сварке горно-шахтного оборудования // Безопасность труда в промышленности. 2011. № 6. С. 53-57.
2. МУ 4945-88. Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). М.: Парог, 1988. 232 с.
3. Вишняков В.И., Киро А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. Часть II. Формирование слоистых структур // Физика аэродисперсных систем. 2012. № 49. С. 90-99.

4. Characterization of welding fume from SWAW electrodes / J.W. Sowards [et al.] // J. Weld. 2008. V. 87, № 4. P. 106-112.

5. Исследование формы минеральной локализации элементов твердой составляющей сварочных аэрозолей при ручной дуговой сварке / Д.А. Кузнецов [и др.] // Технологии техносферной безопасности. 2013. Т. 6, № 6. С. 1-10.

6. Кундиев Ю.И. Мазур А.А., Горбань Л.Н. Гигиенические и экономические аспекты проблемы борьбы со сварочными аэрозолями // Сварочное производство. 1987. № 3. С. 1-3.

7. Малышев Б.Д., Алексеев Е.К., Блинов А.Н. Сварка и резка в промышленном строительстве. М.: Стройиздат, 1989. 590 с.

8. Войткевич В.Г. Методы исследования сварочных аэрозолей // Автоматическая сварка. 1982. № 3. С. 51-54.

9. Determination of informal sector as urban pollution source: fume characterization of small-scale manual metal arc welding using factor analysis in Bandung city / A. Nastiti [et al.] // Atom Indonesia. 2012. V. 38, № 1. P. 35-42.

10. Design, construction, and characterization of a novel robotic welding fume generator and inhalation exposure system for laboratory animals / J.M. Antonini [et al.] // J. Occup. Environ. Hyg. 2006. V. 3. P. 194-203.

11. Chemical investigation of welding fumes from hard facing and HSLA-Steel electrodes / R.K. Tandon [et al.] // J. Weld. 1986. V. 65, № 9. P. 231-236.

12. Matusiak J., Wycislik J. Assessment of fume and chemical hazard in work environment during welding and braze welding of various construction materials by innovative methods // Biuletyn instytutu spawalnictwa. 2013. № 5. P. 5-20.

13. Jenkins N. T., Eagar T.W. Chemical analysis of welding fume particles // J. Weld. 2005. V. 84, № 6. P. 87-93.

14. Походня И.К., Явдошин И.Р., Губеня И.П. Сварочный аэрозоль — факторы влияния, физические свойства, методы анализа // Автоматическая сварка. 2011. № 6. С. 39-42.

15. Hurst J.A., Volpato J.A., O'Donnell G.E. The determination of elements in welding fume by X-ray spectrometry and UniQuant // X-Ray Spectrom. 2011. V. 40, № 2. P. 61-68.

16. Methods for the determination of hazardous substances. Metals and metalloids in workplace air by X-ray fluorescence spectrometry. — Liverpool: Health and Safety Executive, 1998. 32 p.

17. Nastiti A., Oginawati K.A., Santoso M. Manganese exposure on welders in small-scale mild steel manual metal arc welding industry // J. Appl. Sci. Environ. Sanit. 2010. V. 5, № 3. P. 227-238.

18. Portable XRF analysis of occupational air filter samples from different workplaces using different samplers: final results, summary and conclusions / M. Harper [et al.] // J. Environ. Monit. 2007. V. 9, № 11. P. 1263-1270.

19. Recent developments of certified reference materials for road transportation / S.K. Chauhan [et al.] // Environ. Monit. Assess. 2009. V. 156, № 1-4. P. 407-418.

20. Butler O. Rimmer D., Davies P. Reference material HSL MSWF-1. Elements in mild steel welding fume. United Kingdom: Health and safety laboratory, 2013. 44 p.

21. Elements in mild steel welding fume. Certificate of analysis HSL MSWF-1. — Buxton: Health and safety laboratory, 2013. 2 p.

22. Пат. РФ 2239170, МПК⁷ G01N1/28 Способ изготовления стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр / Коржова Е.Н., Смагунова

А.Н., Кузнецова О.В., Козлов В.А. Заявл. 30.08.02; опубл. 27.10.04. Бюл. № 17. 4 с.

23. Пат. РФ 2324915, МПК G01N1/28 Способ изготовления синтетических стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр / Коржова Е.Н., Смагунова А.Н., Карпукова О.М., Козлов В.А. Заявл. 20.03.06; опубл. 20.05.08. Бюл. № 14. 4 с.

24. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.

25. Байбуртский Ф.С., Налетова В.А., Турков В.А. Получение ферритов, обладающих низкой точкой магнито-фазового перехода (точкой Кюри) // Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Институт механики МГУ им. Ломоносова, Москва. [Электронный ресурс]: <http://magneticliquid.narod.ru/authority/005.htm> (дата обращения: 17.02.2015).

26. Иванов В.В., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. Ферриты-хромиты переходных металлов: синтез, структура, свойства // Российская академия естествознания, Москва, 2013. [Электронный ресурс]: <http://www.rae.ru/monographs/193> (дата обращения: 17.02.2015).

27. Влияние условий синтеза на параметры тетрагональных фаз шпинелей NiFe_{2-x}Cr_xO₄ / Шабельская Н.П. [и др.] // Фундаментальные исследования. 2007. № 12. С. 521-522.

28. Study of the possibility of the theoretical account for the microabsorption heterogeneity effect of emitters in X-ray fluorescence / A.N. Smagunova [et al.] // X-Ray Spectrom. 2010. V. 39, № 1. P. 12-16.

29. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебн. пособие. Ростов-на-Дону: Изд-во Феникс, 2012. 346 с.

30. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: ГНТИ литературы по геологии и охране недр, 1956. 556 с.

REFERENCES

1. Grishanin V.M., Eremin L.P., Demenkova L.G. [Research methods of welding fume generated during welding of mining equipment]. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti* [Safety in industry], 2011, no. 6, pp. 53-57 (in Russian).
2. МУ 4945-88. *Metodicheskie ukazaniya po opredeleniiu vrednykh veshchestv v svarochnom aerозole (tverdaia faza i gazy)* [MI 4945-88. Methodical instructions for the definition of hazardous substances in welding fumes (solids and gases)]. Moscow, Rarog, 1988. 232 p. (in Russian).
3. Vishniakov V.I., Kiro A., Ennan A.A. [Formation of a solid component of welding fumes. Part II. Formation of layered structures]. *Fizika aerodispersnykh sistem* [Physics of aerodispersed systems], 2012, no. 49, pp. 90-99 (in Russian).
4. Sowards J.W., Lippold J.C., Dickinson D.W., Ramirez A.J. Characterization of welding fume from SWAW electrodes // J. Weld., 2008, vol. 87, no. 4, pp. 106-112.
5. Kuznetsov D.A., Ignatova A.M., Fainburg G.Z., Ignatov M.N. [The study of form of mineral localization of elements of solid component in welding fumes for manual arc welding]. *Tekhnologii tekhnosfernoi bezopasnosti* [Technology of technospheric safety], 2013, vol. 52, no. 6, pp. 1-10 (in Russian).
6. Kundiev Iu.I., Mazur A.A., Gorban' L.N. [Hygienic and economic aspects of problem of the welding fume control]. *Svarochnoe proizvodstvo* [Welding production], 1987, no. 3, pp. 1-3 (in Russian).
7. Malyshev B.D., Alekseev E.K., Blinov A.N. *Svarka i rezka v promyshlennom stroitel'stve* [Welding and cutting in the construction industry]. Moscow, Stroizdat, 1989. 590 p. (in Russian).

8. Voitkevich V.G. [Research methods of welding fumes]. *Avtomaticheskaja svarka* [Automatic welding], 1982, no. 3, pp. 51-54 (in Russian).
9. Nastiti A., Pramudyastuti D.Y., Oginawati K., Santoso M. Determination of informal sector as urban pollution source: fume characterization of small-scale manual metal arc welding using factor analysis in Bandung city // *Atom Indonesia.*, 2012. vol. 38, no. 1, pp. 35-42.
10. Antonini J.M., Afshari A.A., Stone S., Chen B., Schwegler-Berry D., Fletcher W.G., Goldsmith W.T., Vandestouwe K.H., McKinney W., Astranova V., Frazer D.G. Design, construction, and characterization of a novel robotic welding fume generator and inhalation exposure system for laboratory animals // *J. Occup. Environ. Hyg.*, 2006, vol. 3, pp. 194-203. doi: 10.1080/15459620600584352.
11. Tandon R.K., Ellis J., Crisp P.T., Baker R.S., Chenhall B.E. Chemical investigation of welding fumes from hard facing and HSLA-Steel Electrodes // *J. Weld.*, 1986, vol. 65, no. 9, pp. 231-236.
12. Matusiak J., Wycislik J. Assessment of fume and chemical hazard in work environment during welding and braze welding of various construction materials by innovative methods // *Biuletyn instytutu spawalnictwa*, 2013, no. 5, pp. 5-20.
13. Jenkins N. T., Eagar T.W. Chemical analysis of welding fume particles // *J. Weld.*, 2005, vol. 84, no. 6, pp. 87-93.
14. Pokhodnia I.K., Iavdoshin I.R., Gubenia I.P. [Welding fume - influence factors, physical properties, analytical methods]. *Avtomaticheskaja svarka* [Automatic welding], 2011, no. 6, pp. 39-42 (in Russian).
15. Hurst J.A., Volpato J.A., O'Donnell G.E. The determination of elements in welding fume by X-ray spectrometry and UniQuant // *X-Ray Spectrom.*, 2011, vol. 40, no. 2, pp. 61-68. doi: 10.1002/xrs.1295.
16. Methods for the determination of hazardous substances. Metals and metalloids in workplace air by X-ray fluorescence spectrometry. – Liverpool: Health and Safety Executive, 1998. 32 p.
17. Nastiti A., Oginawati K.A., Santoso M. Manganese exposure on welders in small-scale mild steel manual metal arc welding industry // *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.*, 2010, vol. 5, no. 3, pp. 227-238.
18. Harper M., Pacolay B., Hintz P., Bartley D.L., Slaven J.E., Andrew M.E. Portable XRF analysis of occupational air filter samples from different workplaces using different samplers: final results, summary and conclusions / *J. Environ. Monit.*, 2007, vol. 9, no. 11, pp. 1263-1270. doi: 10.1039/b710591f.
19. Chauhan S.K. Gupta P.K., Shukla A., Gangopadhyay S. Recent developments of certified reference materials for road transportation // *Environ. Monit. Assess.*, 2009, vol. 156, no. 1-4, pp. 407-418.
20. Butler O. Rimmer D., Davies P. Reference material HSL MSWF-1. Elements in mild steel welding fume. United Kingdom: Health and safety laboratory, 2013. 44 p.
21. Elements in mild steel welding fume. Certificate of analysis HSL MSWF-1. – Buxton: Health and safety laboratory, 2013. 2 p.
22. Korzhova E.N., e.a. *Sposob izgotovleniia standartnykh obraztsov atmosferykh aerazolei, nagruzhennykh na fil'tr* [A procedure for preparing standard reference samples of atmospheric aerosols deposited on the filter]. Patent RF, no. 2239170, 2004 (in Russian).
23. Korzhova E.N., e.a. *Sposob izgotovleniia standartnykh obraztsov atmosferykh aerazolei, nagruzhennykh na fil'tr* [A procedure for preparing standard reference samples of atmospheric aerosols deposited on the filter]. Patent RF, no. 2324915, 2008 (in Russian).
24. Losev N.F., Smagunova A.N. *Osnovy rentgenospektral'nogo fluorestsennogo analiza* [Fundamentals of X-ray spectral fluorescence analysis]. Moscow, Chemistry Publ., 1982. 208 p. (in Russian).
25. Bajburt'skij F.S., Naletova V.A., Turkov V.A. *Poluchenie ferritov, obladaushikh nizkoi tochkoj magnito-fazovogo perekhoda (tochkoi Kiuri)* [Preparation of ferrites having a low point of magnetic-phase transition (Curie point)]. Available at: <http://magneticliquid.narod.ru/authority/005.htm>. (accessed: 17.02.2015) (in Russian).
26. Ivanov V.V., Ul'janov A.K., Shabel'skaja N.P. *Ferrity-khromity perekhodnykh metallov: sintez, struktura, svoistva* [Ferrites-chromites of transition metals: synthesis, structure, properties] Available at: <http://www.rae.ru/monographs/193>, (accessed: 17.02.2015) (in Russian).
27. Shabel'skaia N.P. [Effect of synthesis conditions on the parameters of the tetragonal phases of spinels $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$]. *Fundamental'nye issledovaniia* [Fundamental research], 2007, no. 12, pp. 521-522 (in Russian).
28. Smagunova A.N., Korzhova E.N., Stavitskaya M.V., Potapova L.A., Kozlov V.A. Study of the possibility of the theoretical account for the microabsorption heterogeneity effect of emitters in X-ray fluorescence // *X-Ray Spectrom.*, 2010, vol. 39, no 1, pp. 12-16. doi: 10.1002/xrs.1219.
29. Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii* [Methods of mathematical statistics in analytical chemistry]. Rostov-on-Don, Feniks Publ., 2012. 346 p. (in Russian).
30. Betekhtin A.G. *Kurs mineralogii* [Mineralogy course]. Moscow, State scientific and technical publ. literature on geology and Protection of Subsurface Resources], 1956. 556 p. (in Russian).