

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

УДК 543.062

ОЦЕНКА ПРАВИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДАМИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© О. В. Кузнецова¹, Е. Н. Коржова², Е. И. Шмелева²,
С. В. Романенко³, И. С. Антипенко⁴, Т. В. Степанова²

Статья поступила 12 августа 2016 г.

Исследованы источники погрешностей результатов фотометрического и вольтамперометрического определения Mn и Fe в сварочных аэрозолях, собранных на фильтр, по стандартизированным методикам. С использованием синтетических образцов, адекватных по составу реальным пробам, показано, что для Mn систематическая погрешность результатов анализа значима; для Fe расхождение действительных и найденных значений носит случайный характер. Получены модели зависимости погрешности результатов определения Mn от химического состава проб. Показано, что при термическом озонении материала на результаты фотометрического и вольтамперометрического определения Mn влияет вид его соединения и содержание SiO₂; правильность результатов вольтамперометрического определения также зависит от вариации содержания Fe в пробах. Систематические погрешности результатов определения Mn с помощью методик фотометрического и вольтамперометрического анализа могут достигать 15 и 50 % отн. соответственно.

Ключевые слова: фотометрический анализ; вольтамперометрический анализ; сварочные аэрозоли; синтетические образцы; погрешность результатов анализа; математические модели.

Несмотря на достижения в развитии технологии процессов и техники более 70 % сварочных работ выполняется ручным способом, и сварщик подвергается воздействию сварочного аэрозоля [1–3]. Повышение концентраций аэрозоля в воздухе может негативно влиять на здоровье сварщиков, а при определенной длительности и интенсивности воздействия — привести к развитию профессиональных заболеваний. Наибольший риск для здоровья работающих представляет твердая составляющая сварочного аэрозоля (ТССА), содержащая металлы. Поэтому проблема качественного лабораторного контроля состояния воздушной среды весьма актуальна, особенно с учетом износа оборудования и внедрения современных технологий процессов сварки.

Ингредиенты ТССА для лабораторного контроля выбирают в основном с учетом состава используемого электродного (присадочного) материала. Металл, входящий в состав стержня сварочного электрода, а также компоненты обмазки электрода и флюса в значи-

тельной мере испаряются при температуре электрической дуги и затем конденсируются в виде мельчайших частиц различного состава, поэтому ТССА в большей степени состоит из сварочных материалов и в меньшей — из свариваемых [3]. По данным физико-химических исследований в состав частиц ТССА входят металлы (Fe, Mn, Zn и др.), их оксиды (FeO, Fe₂O₃, MnO, Mn₃O₄, ZnO и др.), шпинели (MnFe₂O₄, Fe₃O₄, CaFe₂O₄ и др.), фториды (NaF, MnF₂, CaF₂ и др.), силикаты (CaSiO₃, Fe₂[SiO₄], Mn₂[SiO₄] и др.) и другие соединения, а также пыль, содержащая до 70 % кристаллического или аморфного SiO₂ [3]. Содержание соединений Mn и Fe в ТССА достигает в отдельных случаях 20 и 55 % соответственно [4]; их средняя концентрация в организме сварщиков соответственно в 50 и 8 раз выше, чем у других работников [3]. Марганец и его соединения являются не только аллергенами, но и сильными ядами, действующими на центральную нервную систему; соединения железа при длительном воздействии накапливаются в легких и вызывают сидероз [5]. Значение ПДК (мг/м³) Mn при его содержании в сварочных аэрозолях до 20 % составляет 0,2; от 20 до 30 % — 0,1; для оксидов (в пересчете на MnO₂) в аэрозолях дезинтеграции и конденсации — 0,3 и 0,05 соответственно [6]. Изложенное выше пока-

¹ Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия; e-mail: olvku20@mail.ru

² Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия.

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия.

⁴ ООО «НПЦ Техноаналит», г. Томск, Россия.

зывает, что оценка уровня содержания Mn и Fe в сварочных аэрозолях с целью проведения оздоровительных мероприятий и оценки их эффективности является важной аналитической задачей.

При контроле содержания металлов пробы ТССА отбирают на аналитические аэрозольные фильтры АФА-ХА из ацетилцеллюлозы или АФА-ВП из перхлорвиниловых волокон, мембранные фильтры из поливинилхлорида, сложных эфиров целлюлозы и других материалов [7, 8]. Отечественный нормативный документ (НД) регламентирует для определения Fe и Mn в ТССА фотометрический (ФМ) и вольтамперометрический (ВА) методы анализа; при отборе 200 дм³ воздуха для диапазона содержаний Mn от 0,05 до 1,25 мг/м³ и Fe — от 1,5 до 15 мг/м³ суммарная допустимая погрешность не должна превышать ±20 % [7]. Методики ФМ и ВА включают стадию предварительной обработки материала проб в целях озоления фильтра и перевода контролируемых элементов в раствор, однако известно, что при использовании деструктивных методик на этапе подготовки проб к анализу нередко возможны потери аналитов, что снижает эффективность контроля состава ТССА с помощью таких методик [8, 9].

Цель работы — оценка систематических погрешностей в результатах стандартизированных методик фотометрического и вольтамперометрического определения марганца и железа в ТССА.

Исследования проводили с использованием синтетических образцов известного состава, имитирующих реальные пробы ТССА, собранные на фильтр. Образцы представляли собой пленки, приготовленные из метилцеллюлозы и смесей тонкоизмельченных порошков (носитель аналитов), содержащих соединения MnF₂, MnO₂, Fe₂O₃, CoO, CuO, ZnO, NiO; наполнителем служили CaF₂, NaF, SiO₂, которые выбирали на основе литературных данных о составе ТССА [3, 7, 8]. Применение метилцеллюлозы в качестве материала, имитирующего аспирационный фильтр, обусловлено тем, что фильтры на основе производных целлюлозы наиболее часто используют для отбора проб аэрозолей. Пленочные образцы получали по технологии [10]; погрешность их изготовления характеризуется коэффициентом вариации, равным 4–7 % в зависимости от элемента. Масса порошка-носителя аналитов, содержание соединений Mn и Fe в образцах соответствовали реальным пробам сварочных аэрозолей, собранным на фильтр [7, 8].

Подготовка проб к анализу в исследуемых методиках определения Mn и Fe включает озоление экспонированных фильтров в муфельной печи при температуре 750–800 °С в течение 40–60 мин, сплавление зольных остатков с плавнем (Na₂CO₃ и KNO₃ в соотношении 2:1) массой 0,5–1 г при 800–850 °С в течение 25–30 мин и выщелачивание плава в 25 мл 10 %-ной H₂SO₄ [7].

При разложении материала исследуемых образцов по рекомендации НД [7] применили фарфоровые тигли, однако их поверхность разрушается после сплавления с плавнем, что может привести к загрязнению пробы элементами, содержащимися в глазури тигля [9, 11]. Атомно-абсорбционный анализ раствора холостой пробы, подготовленного в соответствии с НД, показал, что раствор содержит Fe в пределах 80–100 мкг/мл. В НД [7] также допускается применение кварцевых или платиновых тиглей, однако после сплавления материала в платиновых тиглях их внутренняя поверхность потемнела, трудно очищалась и оставалась матовой и пористой. Это согласуется с рекомендациям работ [9, 11, 12]: в платиновых тиглях не следует сплавливать вещества с сильным окислителем из-за разрушения материала тигля (уже при 700 °С потери платины достигают 5–10 мг), и в них нельзя прокалывать вещества, содержащие оксиды железа. Оценили возможность применения стеклоглеродных тиглей марки СУ 2000 (ТУ 1916-027-27208846-01). Согласно ТУ при сплавлении проб со щелочно-окислительным плавнем при температуре 900 °С в течение 20 мин потери массы тигля составляют 7,3 %, однако эти тигли дешевле платиновых и, в отличие от фарфоровых, не загрязняют пробу контролируемыми элементами. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали стеклоглеродные и кварцевые тигли.

Методика фотометрического определения Mn основана на реакции окисления его соединений персульфатом аммония в присутствии AgNO₃ до марганцевой кислоты, окрашивающей раствор в розово-фиолетовый цвет; влияние железа устраняют добавлением ортофосфорной кислоты [7]. При выполнении эксперимента из растворов, полученных после разложения пленок, отбирали в пробирки аликвоты объемом 1 мл, доводили объем до 5 мл 10 %-ной H₂SO₄, добавляли 0,2 мл 2 %-ного раствора AgNO₃ и по 1 мл растворов 10 %-ного (NH₄)₂S₂O₈ и 50 %-ной H₃PO₄. Растворы взбалтывали после прибавления каждого реактива, погружали в кипящую водяную баню на 5 мин и после их охлаждения измеряли оптическую плотность с использованием спектрофотометра «Спесол-11» на длине волны 545 нм; градуировочные растворы готовили из MnSO₄ · 5H₂O.

Методика фотометрического определения Fe основана на реакции ионов Fe (III) с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде с образованием соединения желтого цвета [7]. Аликвоту раствора образцов (в 10 %-ной H₂SO₄) объемом 1 мл вносили в мерную колбу на 25 мл и доводили до метки 10 %-ной H₂SO₄. Отбирали 2 мл раствора, добавляли H₂SO₄ до объема 5 мл, затем 0,5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 1 мл концентрированного раствора аммиака, взбалтывая растворы после добавления каждого реактива. Градуировочные растворы го-

Таблица 1. Оценка правильности результатов анализа

Метод анализа (способ разложения)	Номер пробы	Содержание элемента, мкг			
		Mn		Fe	
		C_d	C_n	C_d	C_n
Фотометрический (термическое озоление [7])	1	287 ± 20	190 ± 40	1110 ± 80	800 ± 160
	2	281 ± 20	160 ± 30	1090 ± 80	960 ± 190
	3	151 ± 10	93 ± 19	1190 ± 80	850 ± 170
	4	95 ± 7	61 ± 12	750 ± 50	830 ± 170
	5	97 ± 7	55 ± 11	760 ± 50	610 ± 120
	6	143 ± 10	102 ± 20	1130 ± 80	1080 ± 220
	7	225 ± 16	72 ± 14	640 ± 50	550 ± 110
	8	213 ± 15	117 ± 22	*	*
	9	213 ± 15	86 ± 17	*	*
Вольтамперометрический (термическое озоление [7])	10	310 ± 30	260 ± 50	1200 ± 120	1260 ± 250
	11	93 ± 9	65 ± 13	860 ± 90	850 ± 170
	12	99 ± 10	71 ± 14	510 ± 50	530 ± 100
	13	169 ± 17	140 ± 30	1030 ± 100	990 ± 200
Вольтамперометрический (с помощью HF)	14	282 ± 28	270 ± 60	*	*
	15	207 ± 21	170 ± 40	*	*
	16	217 ± 22	190 ± 40	*	*

* Содержание Fe не определяли.

Примечание. Пробы 7, 8, 9, 11, 12, 14, 15 содержат марганец в виде MnF_2 .

товили из металлического Fe; оптическую плотность растворов измеряли на длине волны 420 нм.

Методика вольтамперометрического определения Mn и Fe основана на катодном восстановлении ионов железа и марганца на фоне раствора триэтанол-амина с добавлением соляной кислоты и гидроксида натрия; потенциал восстановления Fe и Mn равен $-1,06$ В и $-0,5$ В соответственно [7]. Измерения проводили с помощью универсального вольтамперометрического анализатора ТА-07 в трехэлектродной ячейке; в качестве электродов сравнения и вспомогательных электродов использовали хлоридсеребряные электроды; рабочим электродом служил ртутно-пленочный электрод. Содержание Fe и Mn находили методом добавок, используя стандартные растворы, приготовленные из металлического Fe и $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ соответственно.

С помощью исследуемых ФМ и ВА методик проанализировали партию синтетических пленочных образцов различного химического состава; действительные (C_d) и найденные (C_n — $C_{ФМ}$ и $C_{ВА}$) содержания элементов в них приведены в табл. 1. Действительное содержание C_d компонента и погрешность его определения рассчитывали по алгоритму [13], в котором качество образцов оценивается с помощью неструктивного рентгенофлуоресцентного метода. Доверительные интервалы результатов анализа $C_{ФМ}$ и $C_{ВА}$ рассчитывали с использованием оценки внутрилабораторной прецизионности, характеризующей для обеих методик коэффициентом вариации, равным 10 % [7].

Как видно из данных табл. 1, при использовании методики ФМ анализа действительные и найденные содержания железа с учетом доверительных интерва-

лов в большинстве проб согласуются. При определении марганца доверительные интервалы действительных и найденных содержаний не перекрываются, т.е. имеет место систематическая погрешность результатов ФМ анализа. Для проб 7 – 9, содержащих MnF_2 и NaF, значения $C_{ФМ}$ ниже C_d в 2 – 3 раза. Полученные результаты показывают, что при термическом озолении анализируемых проб одной из причин занижения результатов определения Mn являются его потери вследствие летучести MnF_2 и конвекционных выбросов присутствующего в пробах NaF. Этот вывод согласуется с данными классической монографии [9]: при озолении органических материалов (к ним относятся исследуемые пленки из метилцеллюлозы и аспирационные фильтры, применяемые при отборе проб аэрозолей) при 800 °С потери Mn могут достигать 20 %. Кроме того, при температуре выше 600 °С образуется нерастворимый в серной кислоте силикат марганца [14].

В результатах вольтамперометрического определения Fe после термического озоления пленок систематическое расхождение действительных и найденных значений отсутствует; для Mn в пробах 11 и 12 значение $C_{ВА}$ ниже C_d (см. табл. 1). При анализе растворов, полученных после разложения пленок с использованием фтороводородной кислоты, значения $C_{ВА}$ и C_d во всех пробах согласуются (см. табл. 1). Следовательно, кислотное разложение исключает потери летучих соединений аналита, а обработка проб фтороводородной кислотой позволяет извлечь и перенести в раствор марганец, находящийся в нерастворимом остатке. Аналогичные результаты получили после разложения пленок в концентрированных кислотах HCl,

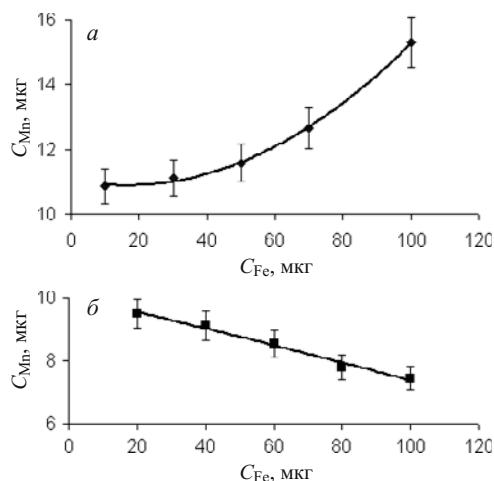


Рис. 1. Зависимость найденного содержания Mn от содержания Fe в растворе при использовании ФМ (а) и ВА (б) методик

HNO_3 и $HClO_4$, рекомендуемых в МУ № 4945–88 для подготовки проб сварочных аэрозолей к атомно-абсорбционному анализу [15].

Другим источником погрешностей результатов определения Mn может быть высокое содержание Fe, вызывающее изменение цвета раствора при ФМ и искажение пика Mn на вольтамперной кривой при ВА анализе. Влияние данного фактора изучили с использованием модельных растворов, содержащих одинаковое количество Mn (10 мкг) и переменное количество Fe (10 – 100 мкг). Выбранный диапазон соответствует содержанию Fe в анализируемом растворе при анализе реальных проб сварочных аэрозолей, собранных на фильтр [7]. На рис. 1 представлены графики зависимости найденного содержания Mn от содержания Fe в растворе.

Как видно из рис. 1, а, при ФМ анализе растворов, содержащих более 60 мкг Fe, найденное содержание Mn в 1,2 – 1,5 раза превышает действительное. Это может быть связано с недостаточным количеством добавляемой ортофосфорной кислоты (концентрация — 50 %), рекомендуемой в НД [7] для устранения мешающего влияния ионов железа. В работе [16] нами было показано, что при использовании 80 %-ной H_3PO_4 изменение содержания железа в растворе от 20 до 100 мкг незначительно влияет на оптическую плотность раствора, в то время как при использовании 50 %-ной кислоты с увеличением C_{Fe} от 60 мкг до 100 мкг оптическая плотность раствора возрастает почти в два раза (рис. 2).

Для вольтамперметрической методики (см. рис. 1, б) при высоком содержании в растворе ионов Fe, напротив, результаты определения Mn занижены, что может быть связано с искажением пика Mn на вольтамперной кривой: при содержании Fe, равном 100 мкг, систематическая погрешность определения Mn достигает 25 % отн. Отметим, что этот эффект устраняется добавлением 0,1 – 0,5 мл 10 %-ной сульфосалициловой кислоты, которая образует с ионами

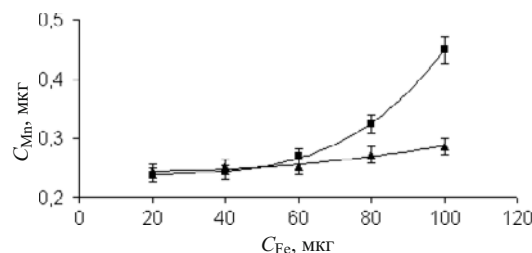


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от содержания Fe при добавлении H_3PO_4 с концентрацией: ■ — 50 %; ▲ — 80 % [16]

Fe устойчивые электрохимически неактивные комплексы [17].

Проведенные исследования показали, что методики ФМ и ВА определения марганца содержат систематические погрешности. Для количественной оценки влияния химического состава сварочных аэрозолей на правильность результатов их анализа использовали аппарат математического планирования эксперимента [18, 19]. Данный метод позволил ранее выявить источники погрешностей в результатах атомно-абсорбционного и фотометрического определения металлов в пробах атмосферных аэрозолей, собранных на фильтр [20, 21]. В качестве факторов использовали вид соединения Mn (x_1), содержание Fe_2O_3 (x_2) и SiO_2 (x_3) в порошковой смеси — носителе аналитов при изготовлении синтетических пленочных образцов (табл. 2). Содержание соединений Mn во всех образцах, состав которых задается матрицей планирования, было равным и составило 10 %; до 100 % в порошковые смеси добавляли CaF_2 , его содержание изменялось от 5 до 65 %.

Откликом (Y) служило отношение $Y = C_n/C_d$, где C_d и C_n — действительное и найденное с помощью исследуемых методик содержание аналита. Зависимость отклика от факторов аппроксимировали многомерным полиномом:

$$Y = a_0 + \sum_{j=1}^k a_j x_j + \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k a_{ij} x_j x_i + \dots,$$

где a_0 , a_j , a_{ji} — эмпирические коэффициенты; x_i , x_j — значения уровней соответственно i -го и j -го факторов в образце, химический состав которого задается с помощью матрицы планирования; k — число изучаемых факторов.

Таблица 2. Условия планирования эксперимента

Фактор	Уровень фактора	
	верхний	нижний
x_1 — вид соединения Mn в порошковой смеси	MnO ₂	MnF ₂
x_2 — содержание Fe_2O_3 в порошковой смеси, %	35	15
x_3 — содержание SiO_2 в порошковой смеси, %	50	10

Значения доверительного интервала (Δa) коэффициентов модели рассчитывали, используя коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость результатов анализа, равный 10 % [7].

Модели, адекватно описывающие процесс формирования аналитического сигнала (значимые коэффициенты подчеркнуты; Y^* — модели, коэффициенты которых нормированы относительно свободного члена a_0), имеют следующий вид:

ФМ

$$Y_{\text{Mn}} = \underline{1,150} + \underline{0,088}x_1 + 0,029x_2 - \underline{0,060}x_3 + \\ + \underline{0,033}x_1x_2 + 0,015x_1x_3 + \underline{0,035}x_2x_3 \quad (\Delta a = 0,031), \\ Y^*_{\text{Mn}} = 1 + \underline{0,077}x_1 + 0,025x_2 - \underline{0,052}x_3 + \underline{0,028}x_1x_2 + \\ + 0,013x_1x_3 + \underline{0,031}x_2x_3 \quad (\Delta a = 0,027).$$

ВА

$$Y_{\text{Mn}} = \underline{1,498} + \underline{0,052}x_1 - \underline{0,204}x_2 - \underline{0,070}x_3 - \\ - \underline{0,146}x_1x_2 + \underline{0,242}x_1x_3 - \underline{0,112}x_2x_3 \quad (\Delta a = 0,051), \\ Y^*_{\text{Mn}} = 1 + \underline{0,035}x_1 - \underline{0,136}x_2 - \underline{0,047}x_3 - \underline{0,098}x_1x_2 + \\ + \underline{0,162}x_1x_3 - \underline{0,075}x_2x_3 \quad (\Delta a = 0,034).$$

Положительный знак коэффициента a_1 в моделях для обеих методик показывает, что при переходе от MnF_2 к MnO_2 найденное содержание аналита возрастает; следовательно, потери аналита обусловлены летучестью фторида при высокотемпературной обработке материала, и величина этого эффекта не превышает 10 % отн. В модели для методики ФМ анализа коэффициент $a_2 < \Delta a$, т.е. влияние железа на результаты определения марганца в диапазоне его содержания в пробах в соответствии с матрицей планирования (см. табл. 2) не проявляется. Отрицательный знак коэффициента a_2 в модели для ВА анализа обусловлен уменьшением пика иона марганца при высоких содержаниях ионов железа в анализируемом растворе; вклад этого фактора может достигать 15 %. Коэффициент a_3 в моделях показывает, что с увеличением содержания SiO_2 в пробе найденное содержание аналита уменьшается вследствие образования силиката марганца.

Значения $|a_0 - 1| > \Delta a$, следовательно, детерминированная постоянная систематическая погрешность (ДПСР) в результатах определения Mn значима для обеих методик. Сравнили значение $|a_0 - 1|$ с допустимой погрешностью, характеризующей коэффициентом вариации ($V_{\text{доп}}$), равным 10 %. Для ФМ: $0,150 > (V_{\text{доп}}/3)/100 = 0,033$; для ВА: $0,498 > (V_{\text{доп}}/3)/100 = 0,033$. Следовательно, вкладом ДПСР в погрешность результатов определения Mn по стандартизированным методикам фотометрического и вольтамперометрического анализа пренебречь нельзя.

Таким образом, с использованием синтетических пленочных образцов, адекватных по физико-химическим свойствам реальным пробам сварочных аэрозо-

лей, собранных на фильтр, изучены источники погрешностей результатов определения марганца и железа по стандартизированным методикам фотометрического и вольтамперометрического анализа. Показано, что результаты определения Fe не содержат систематических погрешностей; для Mn они значимы. С использованием аппарата математического планирования эксперимента количественно оценено влияние вида соединения Mn, содержания Fe_2O_3 и SiO_2 в пробах на результаты анализа. Интерпретация коэффициентов моделей процесса анализа аэрозолей показала, что при термическом озолении материала на результаты определения Mn по исследуемым методикам преимущественно влияет вид его соединения и содержание SiO_2 ; на правильность результатов вольтамперометрического анализа также влияет вариация содержания железа в пробах, изменяющего пик иона марганца на вольтамперной кривой. Систематические погрешности результатов фотометрического и вольтамперометрического определения Mn могут достигать 15 и 50 % отн. соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедов А. Т., Рустамов Р. Д. Исследование условий труда сварщиков на монтаже / Сварка в Сибири. 2005. № 1. С. 90 – 91.
2. Бернадский В. И., Маковецкая О. К. Сварочное производство и рынок сварочных технологий в современной экономике / Автоматическая сварка. 2007. № 1. С. 44 – 48.
3. Степанова Т. В., Нестеренко Н. А., Коржова Е. Н., Смагунова А. Н. Процессы образования и физико-химические свойства сварочных аэрозолей / Сварочное производство. 2015. № 10. С. 12 – 20.
4. Войткевич В. Г. Методы исследования сварочных аэрозолей / Автоматическая сварка. 1982. № 3. С. 51 – 54.
5. Park R. M., Bowler R. M., Eggerth D. E., et al. Issues in neurological risk assessment for occupational exposures: the Bay Bridge welders / Neurotoxicology. 2006. N 27. P. 373 – 384.
6. ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. — М.: Стандартинформ, 2006. — 50 с.
7. МУ № 4945–88. Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). — М.: МП «Рапрог», 1992. — 232 с.
8. Коржова Е. Н., Степанова Т. В., Лодоусамба С., Смагунова А. Н. Контроль состава сварочных аэрозолей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 6 – 18.
9. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
10. Пат. № 2239170 РФ. 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. № 30.
11. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. — М.: Химия, 1969. — 720 с.
12. Ключников П. И. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1983. — 190 с.
13. Пат. № 2265201 РФ. Способ определения аттестованного содержания компонента в синтетических стандартных образцах состава аэрозолей, нагруженных на фильтр / Смагунова А. Н., Кузнецова О. В., Коржова Е. Н., Козлов В. А.; заявл. 12.05.03; опубл. 27.11.05. Бюл. № 33.
14. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. — М.: Мир, 1964. — 899 с.
15. Кузнецова О. В. Исследование влияния способа пробоподготовки на результаты анализа проб сварочных аэрозолей, собранных на фильтр / Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. № 5(10). С. 87 – 90.

16. Кузнецова О. В. Изучение источников погрешностей фотометрического определения Mn в аэрозолях воздуха / Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. № 1(6). С. 74 – 78.
17. Хустенко Л. А., Толмачева Т. П., Мошкин В. В., Антипенко И. С. Определение марганца методом катодной инверсионной вольтамперометрии на углеродном электроде / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 11. С. 10 – 14.
18. Смагунова А. Н., Белых Л. И., Коржова Е. Н., Козлов В. А. Алгоритмы получения оценок систематической составляющей погрешности результатов анализа в аналитической химии. 2003. Т. 69. № 4. С. 56 – 62.
19. Смагунова А. Н., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии. — Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. — 346 с.
20. Кузнецова О. В., Коржова Е. Н., Смагунова А. Н. и др. Сопоставление результатов атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного определения металлов в атмосферных аэрозолях / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 1. С. 46 – 51.
21. Кузнецова О. В., Коржова Е. Н., Степанова Т. В. Оценка правильности результатов фотометрического определения Mn, Pb, Cr (IV) в пробах атмосферных аэрозолей, собранных на фильтр / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 6. С. 15 – 19.
8. Korzhova E. N., Stepanova T. V., Lodousamba S., Smagunova A. N. Control of the composition of welding aerosols / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 7. P. 6 – 18 [in Russian].
9. Bok R. Decomposition methods in analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1984. — 432 p. [in Russian].
10. RF Pat. N 2239170. A procedure for preparing standard reference samples of atmospheric aerosols deposited on the filter / Korzhova E. N., Smagunova A. N., Kuznetsova O. V., Kozlov V. A.; appl. 30.08.02; publ. 27.10.04. Byull. Otkryt. Izobret. N 30 [in Russian].
11. Voskresenskii P. I. Technique of laboratory works. — Moscow: Khimiya, 1969. — 720 p. [in Russian].
12. Klyuchnikov P. I. Guide to inorganic synthesis. — Moscow: Khimiya, 1983. — 190 p. [in Russian].
13. RF Pat. N 2265201. The method for determining the certified component content in the synthetic reference samples of aerosol deposited on the filter / Smagunova A. N., Kuznetsova O. V., Korzhova E. N., Kozlov V. A.; appl. 12.05.03; publ. 27.11.05. Byull. Otkryt. Izobret. N 33 [in Russian].
14. Sendel E. Colorimetric determination of traces metals. — Moscow: Mir, 1964. — 899 p. [Russian translation].
15. Kuznetsova O. V. Study of the effect of sample preparation method on the analysis results of welding fumes collected on the filter / Izv. Vuzov. Prikl. Khim. Biotekhnol. 2014. N 5(10). P. 87 – 90 [in Russian].
16. Kuznetsova O. V. The study of errors sources photometric determination of Mn in air aerosols / Izv. Vuzov. Prikl. Khim. Biotekhnol. 2014. N 1(6). P. 74 – 78 [in Russian].
17. Khustenko L. A., Tolmacheva T. P., Moshkin V. V., Antipenko I. S. Cathode inverse voltammetric determination of Mn on a carbon electrode / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 11. P. 10 – 14 [in Russian].
18. Smagunova A. N., Belykh L. I., Korzhova E. N., Kozlov V. A. Algorithms of estimation of the systematic component of the analysis results error / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2003. Vol. 69. N 4. P. 56 – 62 [in Russian].
19. Smagunova A. N., Karpukova O. M. Methods of mathematical statistics in analytical chemistry. — Rostov-on-Don: Feniks, 2012. — 346 p. [in Russian].
20. Kuznetsova O. V., Korzhova E. N., Smagunova A. N., et al. Comparison of the results of atomic absorption and x-ray fluorescence analysis of metals in atmospheric aerosols / Zh. Analit. Khimii. 2004. Vol. 59. N 1. P. 46 – 51 [in Russian].
21. Kuznetsova O. V., Korzhova E. N., Stepanova T. V. Evaluation of the correctness of photometric determination of Mn, Pb and Cr (VI) in the samples of atmospheric aerosols collected on a filter / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 6. P. 15 – 19 [in Russian].

REFERENCES