

Анализ вещества

УДК 543.62

КОНТРОЛЬ СОСТАВА СВАРОЧНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ (обзор)¹

© Е. Н. Коржова², Т. В. Степанова², С. Лодоусамба³, А. Н. Смагунова²

Статья поступила 21 января 2015 г.

Дана характеристика физико-химических свойств твердой составляющей сварочных аэрозолей (ТССА). Рассмотрены особенности отбора проб ТССА. Указаны методы, наиболее часто используемые для анализа ТССА в отечественной и зарубежной аналитической практике. Сопоставлены деструктивные и недеструктивные методы анализа ТССА, отмечены их преимущества и недостатки. На конкретных примерах показано, что из-за сложности фазового и химического состава проб ТССА нередко наблюдаются потери контролируемых элементов при разложении экспонированных фильтров. Для обоих классов методов рассмотрены приемы создания синтетических градуировочных образцов. При использовании рентгенофлуоресцентного метода сложно приготовить градуировочные образцы, адекватные реальным пробам ТССА, собранным на фильтр. В компараторном варианте метода нейтронно-активационного анализа для расчета содержания аналитов применяют синтетические смеси, содержащие один или два компонента. Приведены метрологические характеристики методик анализа ТССА.

Ключевые слова: твердая составляющая сварочных аэрозолей; физико-химические свойства частиц; неорганические компоненты; деструктивные и недеструктивные методы анализа; подготовка проб; градуировочные образцы; оценка правильности.

Сварка в настоящее время является одним из ведущих технологических процессов производства. Около 70 % сварочных работ выполняется вручную, и вдыхание сварочного аэрозоля (СА) приводит к профессиональным заболеваниям бронхов и легких сварщиков [1–4]. Наибольшее влияние на здоровье оказывает твердая составляющая сварочного аэрозоля (ТССА), которая включает основные (Mn, Fe, Si, K, Na, Ca, Ti, Al, Mg, F, Cr) и примесные (As, Cu, Rb, Sn, Zr, Sr, Nb, Mo, Ag, Sb, Ba, Pb) элементы [5, 6]. Содержание первых изменяется от $n \cdot 10^{-2}$ до $n \cdot 10$ % в зависимости от режима сварки, состава свариваемых и сварочных материалов, при этом содержание Fe и Mn достигает в отдельных случаях 55 и 20 % соответственно [7].

ТССА образуется из основного металла и его покрытия (смазки, краски, ржавчины), порошковой проволоки и покрытия электрода [8]. Общая схема формирования ТССА после испарения компонентов перечисленных материалов представляется следующей: зарождение первичных аэрозольных частиц из высокотемпературного пересыщенного пара; рост их

размеров за счет конденсации или коагуляции, включая развитие структуры «ядро – оболочка» (ядро состоит из соединений Fe и Mn, оболочка — из Si, Ca, K, Na, F, с увеличением их содержания толщина оболочки растет) [9, 10]. Перечисленные механизмы формирования ТССА в процессе дуговой сварки обуславливают широкий диапазон размеров частиц, которые можно разделить на классы: ультрадисперсные (<0,1 мкм), мелкие (0,1–2,5 мкм) и крупные (>2,5 мкм); последний класс СА образуется выбросами брызг из расплавленной сварочной ванны [9, 10]. Около 80–95 % частиц ТССА принадлежит к первым двум классам: достигая области газообмена в легких, они представляют собой наибольшую биологическую опасность для сварщиков [11].

По данным физико-химических исследований в состав ТССА входят простые и сложные оксиды основного и электродного металлов, фториды, соединения типа шпинелей и силикатов, а также пыль, содержащая до 70 % кристаллического или аморфного SiO₂ [5, 11–17]. Основу фазового состава всех ТССА составляют магнетит Fe₃O₄ и железомарганцевая шпинель MnFe₂O₄; обнаружены FeO, Fe₂O₃, ZnO, Mn₃O₄, FeCO₃, Al₂O₃, MnAl₂O₄ и металлы Mn, Zn, Fe, Al [9, 18]. Такая неоднородность ТССА связана с зависимостью процессов образования фаз от температуры: по мере охлаждения высокотемпературного пара об-

¹ 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).

² ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», г. Иркутск, Россия; e-mail: rfa@chem.isu.ru

³ Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор, Монголия.

разуются разные фазы, что отличает СА от других промышленных аэрозолей.

Переменность фазового состава СА обуславливает потери компонентов при разложении проб в деструктивных методиках анализа и осложняет установление градуировочной характеристики для недеструктивных методик.

Методы определения неорганических соединений

Материал для сбора частиц ТССА выбирают в зависимости от метода их последующего анализа. В отечественных лабораториях при контроле содержания металлов пробы отбирают на аналитические аэрозольные фильтры АФА-ХП, АФА-ВП, АФА-ХА, АФА-В [5, 19 – 23] с рабочей поверхностью 10, 20 или 36 см². В фильтрах АФА-ХА фильтрующим материалом является ацетилцеллюлоза, в остальных — предельные углеводороды, в которых часть (до 60 % от массы фильтра) атомов водорода замещена хлором (ткань Петрянова) [23]. В зарубежной практике в основном применяют мембранные фильтры диаметром 2,5 или 3,7 см из сложных эфиров целлюлозы (СЭЦ) с размером пор 0,8 мкм [20, 24 – 30 и др.], поливинилхлорида (ПВХ) с размером пор 0,5 мкм [12, 26, 28, 30 – 33] или политетрафторэтилена (ПТФЭ) с размером пор до 0,45 мкм [34]. Преимуществом фильтров СЭЦ и АФА-ХА является их хорошая растворимость в минеральных кислотах [35]; фильтры ПВХ содержат меньше примесей контролируемых элементов по сравнению с фильтрами из СЭЦ [26]; фильтры из ПТФЭ также очень «чистые» и пригодны для работы в области низкого давления, создаваемого в персональном насосе [34]. Нередко применяют стекловолокнистые фильтры, отличающиеся своей «чистотой» [25, 35 – 40]. Для анализа с использованием электронного микроскопа частицы аэрозолей отбирают с помощью импактора на фильтры из стекловолокна с размером пор 0,3 мкм (эффективность улавливания 99,98 %), подложку из алюминиевой фольги или непосредственно на накопительные пластины [36, 41]; фольгу и пластины предварительно покрывают тонким слоем смазки для улучшения прилипания частиц.

Как показано в работах [5, 7, 35, 42 – 45], в мировой аналитической практике для определения металлов в ТССА применяют обычно следующие методы анализа: атомно-абсорбционный (ААА), атомно-эмиссионный (АЭА), АЭА с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭА), масс-спектрометрию с ИСП (ИСП-МС), фотометрический (ФМА), электрохимические методы, а также рентгенофлуоресцентный (РФА) и инструментальный нейтронно-активационный (ИНАА). При этом в зарубежной практике для этих целей чаще используют методы ИСП-АЭА, ИСП-МС, РФА и ИНАА; в отечественных нормативных документах (НД) в качестве основных методов анализа рекомендуются ААА с атомизацией в пламени, ФМА и полярографический [5]; стандартизиро-

ваны только две методики РФА [19, 20]. Указанные методы целесообразно классифицировать на деструктивные и недеструктивные.

Деструктивные методы. Для ААА [5, 38, 46 – 56], ИСП-МС [26, 29, 55 – 59], ИСП-АЭА [10, 12, 24, 26, 31, 32, 39, 55 – 57, 60, 61], ФМА [5, 10, 37, 62 – 64] и полярографического методов анализа [5] пробы СА, собранные на фильтр, переводят в раствор.

Отечественная стандартизованная методика ААА предназначена для определения в воздухе (мг/м³) Со в диапазоне от 0,01 до 2,0, Сu (0,02 – 5,0), Мn (0,02 – 3,0), Рb (0,007 – 0,7), Sn (0,2 – 20), Мо (0,5 – 20), W (3,3 – 50), Ni (0,005 – 0,5), Zn (0,01 – 5,0), Cd (0,02 – 2,0), Cr (0,005 – 5,0), Fe (0,01 – 10,0), V (0,05 – 5,0) с допустимой погрешностью $\delta_{\text{доп}}$, равной $\pm 20\%$ [5]. Для стандартизованных методик ФМА при определении (мг/м³) Cr (IV) в диапазоне от 0,003 до 0,006 погрешность $\delta_{\text{доп}}$ равна $\pm 10\%$; для Со (0,1 – 10), Мn (0,05 – 1,25), Мо (1 – 10), Ni (0,025 – 1,25), Fe (1,5 – 15) и W (1,3 – 62) значение $\delta_{\text{доп}}$ составляет $\pm 20\%$; для Сu (0,4 – 8,0), Zn (0,25 – 10,0), Cr (III) (0,5 – 9,5), V (0,05 – 1,4) и Ti (6 – 62) — $\pm 25\%$ [5]. Для полярографического метода значение $\delta_{\text{доп}}$ изменяется от ± 20 до $\pm 25\%$ в зависимости от аналита, условий проведения анализа и объема отбираемого воздуха [5]. Отметим, что для этого метода значение аналитического сигнала существенно зависит от химического состава проб, что усложняет нахождение градуировочной функции. При использовании ААА для определения перечисленных выше элементов на уровне 0,5 ПДК рекомендуется отбирать воздух объемом (дм³) 100 – 300, для ФМА — 10 – 400, для полярографического определения — 20 – 300 в зависимости от степени загрязнения [5].

В Национальном институте профессиональной безопасности и здравоохранения (NIOSH, США) аттестованы методики ААА для определения As [47, 48], Cd [49], Cr [50], Рb [51, 52], ФМА для определения Cr (VI) [63]. Предел обнаружения элементов составляет 0,02 – 0,06 мкг/фильтр, погрешность δ изменяется от ± 11 до $\pm 20\%$ в зависимости от аналита и метода анализа. Аттестованная методика ИСП-АЭА позволяет определять Al, Ca, La, Sr, Ni, W, Sb, Cr, Li, K, Te, V, As, Co, Mg, P, Sn, Y, Mn, Ba, Cu, Se, Zn, Ta, Be, Fe, Ag, Mo, Ti, Zr, Cd, Рb в диапазоне от 0,005 до 2 мг/м³ при отборе проб объемом 500 дм³ на фильтры из СЭЦ или ПВХ [61].

Способ минерализации проб ТССА определяется типом аспирационного фильтра: целлюлозные фильтры АФА-ХА и СЭЦ разрушаются при «мокром», а фильтры АФА-ВП, АФА-ХП, ПВХ, ПТФЭ — при «сухом» озолении [5, 35, 47 – 52, 61, 63 и др.]. Пробы, отобранные на фильтры АФА-ХП или АФА-ВП для фотометрического или полярографического определения Fe, Ni, Мn, Ti и Cr₂O₃, сначала для удаления органической составляющей озолению при температуре 750 – 800 °С, затем зольный остаток сплавляют при

850 °C со смесью Na_2CO_3 и KNO_3 (2:1), плав выщелачивают 10 %-ным раствором H_2SO_4 [5]. При определении Mg, MgO, Al, Al_2O_3 в аэрозолях, собранных на такие же фильтры, озолонную пробу сплавляют с пиросульфатом калия, плав выщелачивают горячей водой [5]. При фотометрическом определении нерастворимых фторидов металлов, отобранных на фильтр АФА-ВП, пробу озоляют при температуре 600 °C, сплавляют с NaOH и выщелачивают плав раствором KNaCO_3 [64]. Следует отметить, что при термическом озолении фильтров АФА-ХП, АФА-ВП, ПВХ выделяются газообразные продукты (углеводороды, H_2 , HCl), вследствие чего из-за конвекционных выносов потери V, Cr, Mn, Fe, Zn, Sn, Pb могут составлять от 40 до 80 % [65, 66]. Вероятно, по этой причине в зарубежной практике рекомендуют отбирать пробы СА на мембранные фильтры из сложных эфиров целлюлозы, несмотря на то, что фильтры из ПВХ и ПТФЭ являются более «чистыми» и эффективнее задерживают частицы с размером менее 0,5 мкм [35].

При использовании отечественных и зарубежных стандартизированных методик ААА пробы обычно отбирают на целлюлозные фильтры, применяя для их разложения «мокрое» озоление [5, 47 – 52]. При ААА проб ТССА, собранных на фильтры АФА-ХА, материал озоляют смесью концентрированных HCl и HNO_3 (2:1) для удаления органической части фильтра, добавляют концентрированную HClO_4 , раствор выпаривают и выщелачивают осадок водой [5]. Установлено, что при такой подготовке проб теряется до 10 % Cr в виде CrO_2F_2 , до 5 % Fe, Mn и Mo, потери остальных элементов не превышают 1 % [66]. Для определения нелетучих соединений As методом ААА с атомизацией в пламени аэрозоли, собранные на фильтры из СЭЦ, обрабатывают 5 мл смеси HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 (3:1:1), нагревают на плите при 140 °C до их озоления [47]. Предел обнаружения As составляет 0,02 мкг/фильтр, точность характеризуется коэффициентом вариации, равным 11 %. Для определения летучего As_2O_3 применяют метод ААА с атомизацией в графитовой печи; при этом фильтр предварительно обрабатывают смесью Na_2CO_3 и глицерина (20:1), затем пробу растворяют в HNO_3 (конц.) при температуре 150 °C [48]. Предел обнаружения As равен 0,06 мкг/фильтр, погрешность δ составляет ± 12 %. Для определения Pb этим вариантом метода ААА целлюлозные фильтры растворяют в смеси HNO_3 (конц.) и H_2O_2 (30 %) (3:1) при 140 °C; предел обнаружения Pb равен 0,02 мкг/фильтр [52]. Чтобы избежать потерь аналитов при испарении растворов, рекомендуется строго контролировать режимы работы графитовой печи с помощью специальных контрольных образцов [53]. Аналогично готовят пробы при определении Pb методом ААА с атомизацией в пламени; погрешность δ составляет ± 12 %; предел обнаружения Pb равен 2,6 мкг/фильтр [51]. Правильность результатов определения свинца с помощью подобной методики ААА

рекомендуют оценивать методом добавок, определяя содержание Pb в одной пробе из партии проб, отобранных от каждого контролируемого источника аэрозолей [54]. При измерении аналитического сигнала на длинах волн 217,0 и 283,3 нм предел обнаружения Pb составляет 0,2 и 0,5 мг/мл соответственно. Как утверждают авторы, точность характеризуется δ , равной ± 10 %, а внутрилабораторная прецизионность — коэффициентом вариации от 0,2 до 9,5 % при содержании Pb в воздухе от 123 до 0,6 мг/м³ [54]. Такой же способ подготовки проб применили при атомно-абсорбционном определении Fe, Mn, Ni, Cr, Co и Zn в пробах ТССА, отобранных на стекловолоконные фильтры [38].

При определении Cd методом ААА с атомизацией в пламени экспонированные фильтры разлагали в HNO_3 (конц.), раствор выпаривали и добавляли HCl (конц.) [49]. Погрешность δ результатов анализа составляет ± 13 %, предел обнаружения — 0,05 мкг/фильтр. Для атомно-абсорбционного определения As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Ti, V и Zn фильтры помещали в политетрафторэтиленовые стаканы, добавляли 3 мл HNO_3 (конц.), раствор выпаривали почти досуха (1 – 2 мл), не доводя его до кипения; после охлаждения добавляли 10 мл 50 %-ной HCl, 15 мл воды и 1 мл HF (конц.) [24]. Показано, что в смеси этих кислот при нагревании растворяется более 90 % пробы [37].

При анализе методом ИСП-АЭА пробы ТССА, отобранные на фильтры из сложных эфиров целлюлозы, растворяют в смеси H_2SO_4 , HNO_3 и H_2O_2 (30 %); при использовании фильтров из ПВХ после добавления перечисленных реагентов приливают HClO_4 [67]. С помощью этой методики определяют Be, Cd, Co, Pb, V в диапазоне от 0,1 до 25 мкг и Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sb, Zn в диапазоне от 60 до 1700 мкг. Значение δ результатов анализа составляет $\pm(3 - 19)$ %, предел обнаружения изменяется от 0,01 до 9 мкг в зависимости от аналита [67]. Для определения Ni, Cr, Mn, Cu и Fe методом ИСП-АЭА пробы ТССА, собранные на ПВХ фильтры, растворяли в азотной кислоте в микроволновой печи [12, 32]. При определении общего Cr и Mn удовлетворительные результаты получили после растворения нитроцеллюлозных фильтров в горячей смеси HNO_3 и HCl (3:1) [68]; но в работе [69] показано, что в этом случае часть пробы остается нерастворенной из-за обволакивания частиц аэрозоля волокнами фильтра, в раствор переходит только до 90 % оксидов Fe, Ni, Cr (VI), соединения Cr (III) в этой смеси нерастворимы.

Недостатком метода ИСП-АЭА является наложение линий, поэтому при определении Pb рекомендуют применять метод ААА с атомизацией в графитовой печи, который, кроме этого, характеризуется лучшей чувствительностью [52].

Как видно, полнота перехода аналитов в раствор зависит от условий разложения пробы и для каждого

элемента требуется индивидуальный подход. Поэтому в работе [69] предлагается экспонированный фильтр разрезать на части и в зависимости от аналита каждую из них разлагать по своей методике. Однако такой прием может привести к существенным погрешностям результатов анализа из-за неравномерного распределения частиц ТССА по фильтру. Учитывая сложность состава ТССА, более надежным, возможно, является способ подготовки проб, основанный на последовательном выделении аналитов из фильтра с использованием различных реагентов. Такой прием применили при определении Ni и Mn методом ИСП-АЭА [10, 26]. Для выделения растворимого Ni использовали цитрат аммония и лимонную кислоту; растворимого Mn — 0,01 М раствор ацетата аммония; для растворения металлического Ni — смесь метанола и брома (50:1); Mn^{2+} и металлического Mn — 25 %-ную уксусную кислоту; Mn^{3+} , Mn^{4+} — 0,5 %-ный раствор хлорида гидроксиламмония в 25 %-ной CH_3COOH [26]. Соединения Mn и NiO, нерастворимые в указанных реагентах, определяли после обработки проб смесью кислот HNO_3 , HCl , HF и H_3BO_3 в микроволновой печи. Время подготовки проб для определения каждого компонента составляло 1 – 1,5 ч; предел обнаружения изменялся от 0,03 (растворимый Mn) до 8 мкг (NiO). Применение процедуры последовательного извлечения компонентов позволило определять в пробах 95 – 100 % соединений Mn, а для металлического Ni и NiO извлечение составило 83 – 89 и 91 – 100 % соответственно [26].

При подготовке проб ТССА к фотометрическому анализу чаще аналиты «вымывают» из фильтра, применяя различные растворители [5, 10, 62 – 64, 69, 70]. Растворимые фториды металлов [64] и Cr (VI) [5] извлекают дистиллированной водой; Cu — 10 %-ным раствором HNO_3 , Zn — раствором HCl (1:1) [5]. Марганец «вымывают» из фильтров ПВХ смесью кислот и H_2O_2 под воздействием ультразвука, полнота извлечения составляет 97 %; предел обнаружения — 5,2 мкг/фильтр [10]. Правильность результатов определения Mn оценивали с помощью методики ИСП-АЭА после разложения экспонированного фильтра смесью HNO_3 и HCl [71]. Установили, что расхождение сравниваемых результатов для большинства проб случайное (вероятность $P > 95$ %); но для проб с низким содержанием Mn и высоким содержанием Fe имеет место их значимое отличие. Для таких проб рекомендовано увеличить время извлечения Mn из фильтров и анализировать раствор на следующий день [10].

Определение в СА соединений Cr (VI) представляется особенно важным в связи с их высокой токсичностью (ПДК Cr (VI) в пересчете на CrO_3 равна 0,01 мг/дм³, в то время как ПДК Cr (III) в пересчете на Cr_2O_3 — 1 мг/м³) [5, 69, 70, 72]. Поэтому сначала из пробы извлекают Cr (VI), используя дистиллированную воду, а затем озоляют фильтр и определяют Cr

(III) [62, 69, 70]. В работе [62] фильтры помещали в ванну с водой и подвергали ультразвуковому воздействию в течение 2 ч; реагентом являлся дифенилкарбазид (ДФК); предел обнаружения Cr (VI) в растворе составил 1 мг/л. Мешающее определению Fe (III) удаляют из раствора экстракцией 8-оксихинолином при pH = 4 [37]. Отметим, что при таком способе пробоподготовки в раствор переходят только подвижные формы Cr (VI) (CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$), тогда как в ТССА аналит может содержаться в виде Cr_2O_3 и нерастворимых в воде хроматов металлов [70].

В аттестованной методике фотометрического определения соединений Cr в аэрозолях, отобранных на фильтры из ПВХ, растворимые хроматы и хромовую кислоту извлекают с помощью 0,25 М H_2SO_4 , затем, добавив ДФК, оставляют раствор на 20 – 40 мин для развития окраски [63]. Для выделения нерастворимых хроматов фильтр помещают в стакан объемом 50 мл, добавляют 5 мл раствора, содержащего 2 % $NaOH$ и 3 % Na_2CO_3 , и нагревают около 45 мин. Рекомендуют раствор не выпаривать досуха, чтобы избежать возможных потерь Cr (VI) вследствие его взаимодействия с фильтром из ПВХ. С помощью данной методики определяют Cr в диапазоне от 0,001 до 5 мг/м³ при отборе проб воздуха объемом 200 дм³; значение δ составляет ± 19 %. Следует отметить, что Fe, Cu, Ni и V образуют в растворе окрашенные комплексы с ДФК, поэтому результаты определения Cr (VI) могут быть завышены примерно на 0,02 мкг, если содержание любого из этих металлов выше 10 мкг. Окрашенный комплекс с ДФК также образуют Mo и Hg, но их содержание в пробе до 20 мг не влияет на правильность результатов определения Cr [53, 63].

Как показано, из-за сложности физико-химических свойств ТССА нередко наблюдаются потери аналитов при озолении материала. Особенно сложно разлагаются пробы, содержащие шпинели, например (Mg, Mn)[Cr (III), Al₂]O₄ [73]. Кроме того, образование осадка SiO_2 в разложенной пробе, который сорбирует Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, может обуславливать погрешности результатов анализа с использованием рассмотренных выше деструктивных методик [66]. Также возможно загрязнение пробы примесями контролируемых элементов из химических реактивов [74] и посуды [66], что особенно важно для методов ИСП-АЭА и ИСП-МС.

Недеструктивные методы. Из перечисленных выше методов анализа ТССА к недеструктивным относятся только два: РФА [11, 19, 20, 24, 30, 31, 34, 35, 37, 40, 56, 57, 73, 75 – 79] и ИНАА [23, 46, 56, 73, 80].

Метод РФА является многоэлементным, экспрессным и обеспечивает хорошую точность результатов при правильном выборе условий градуирования [34]. Экспонированные фильтры закрепляют между слоями органической пленки (поликарбонатной, майларовой и др.) толщиной 4 – 7 мкм и помещают в пластмассовые кюветы либо зажимают между металлическими

кольцами из материала, не содержащего аналиты [19, 20, 30, 33, 35, 76, 79 и др.].

Источником погрешностей при РФА может явиться неоднородность распределения частиц ТССА по фильтру. Авторы работы [34] оценили неравномерность осаждения Mn, Fe, Zn, Cu и Cr на фильтр диаметром 3,7 см, используя портативный энергодисперсионный спектрометр NITON XL3t 600 (Thermo Fisher, США). Для этого из фильтра вырезали три прямоугольника площадью 2 см² и для каждого измеряли интенсивность аналитических линий. Эксперимент, выполненный с помощью 133 проб, показал, что содержание металлов (мг/см²), найденное при использовании центральной части, отличается от среднего содержания на фильтре менее чем на 5 % отн., что указывает на достаточно однородное распределение частиц ТССА по нему. В работах [22, 35], напротив, отмечается, что частицы аэрозолей неравномерно распределены на фильтре и в основном находятся в его центре за счет возникновения турбулентного потока воздуха у воронки фильтродержателя. Поэтому рекомендуется для сбора аэрозолей применять фильтры диаметром 2,5 см, чтобы вся поверхность, заполненная аэрозолем, облучалась при их РФА. В случае фильтра диаметром 3,7 см для анализа используется только его часть, поэтому правильность результатов РФА подтверждают методами ААА или ИСП-АЭС [35]. Если излучатель во время измерения не вращается, для снижения погрешности, вызванной неоднородностью проб, рекомендуется рассчитывать среднюю массу аналита на основании двух результатов, полученных до и после поворота излучателя в прободержателе на 90° [35]. В отечественных НД [19, 20] при использовании волнового спектрометра «Спектроскан» за результат анализа принимают среднее арифметическое, полученное при измерении интенсивности аналитических линий в четырех взаимно перпендикулярных положениях и в середине фильтра АФА-ВП-10. Фон измеряют для чистых фильтров из той же партии, которую использовали для отбора проб аэрозолей. Стандартизированная методика [19] предназначена для определения V, Bi, Co, Mn, Cu, Ni, Zn, Pb в воздухе рабочей зоны, включая сварочное производство, в диапазоне содержаний (мг/м³) от 0,02 до 5,0; а также Cr (0,005 – 5,0); Fe (0,02 – 50,0) с погрешностью $\delta_{\text{доп}}$ равной ± 25 %. Аналогичная методика рекомендована для определения Fe, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr и Zn в вентиляционных выбросах в диапазоне содержаний в воздухе от 0,01 до 50 мг/м³ с $\delta_{\text{доп}}$ равной ± 25 % [20].

Содержание Fe, Cu, Mn, Cr, Pb, Si, Ni и Al в СА, отобранных на мембранные фильтры Whatman, определяли с использованием волнового спектрометра Philips-1410; воспроизводимость результатов анализа характеризовалась коэффициентом вариации, равным 7 % [77]. Стандартизированная методика РФА (NIOSH, шифр 7200) предназначена для определения Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Zn в аэрозолях в диапазоне

от 0,2 до 10 мг/м³; предел обнаружения составляет 2 мкг/фильтр при отборе пробы объемом 100 дм³ [40]. При РФА проб ТССА массой 0,5 – 1 мг с использованием спектрометра с волновой дисперсией предел обнаружения (мкг/фильтр) As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, Ni и Sr по $K\alpha$ -линиям составляет 1; 0,3; 0,2; 0,2; 0,5; 1; 0,6; 0,2 и 0,4; для Ba, Cd, Pb, Sb и Sn (L -серия) — 0,7; 0,02; 1; 1 и 0,5 соответственно [35].

При определении элементов от Ti до Sn (фильтры из ПВХ) с использованием волнового спектрометра Axios (PANalytical) предел обнаружения составил 0,2 – 2 мкг/фильтр в зависимости от элемента [30, 33]. Правильность методики РФА оценивали с помощью образцов СА, отобранных специально для аттестации рабочих мест сварщиков; содержания Ni, Fe, Mn и Cr, установленные с помощью межлабораторного эксперимента, принимали за действительные (C_d); отклонение результатов РФА от C_d характеризовалось коэффициентом вариации, равным 8 – 12 % [30]. Вместе с тем отмечается, что при использовании некоторых деструктивных методов для анализа этих образцов извлечение аналитов составляет всего 70 – 80 % [30].

Правильность результатов РФА ТССА в основном оценивают сопоставлением с результатами, полученными другими методами анализа [24, 37, 57, 73]. Расхождение результатов определения Cr, Ni, Mn и Fe недеструктивными методами РФА и ИНАА составляет 9,5, 17, 13 и 12 % отн. соответственно; причины различия результатов в работе не указаны [73]. Расхождение результатов определения Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu в аэрозолях, образующихся при сварке с использованием различных электродов, методами РФА и ААА не превышает 5 % отн. при содержании аналитов от 0,01 до 30 мкг [37].

В работе [57] сопоставили три методики определения Cr, Mn, Ni и Co в ТССА: РФА с волновой дисперсией, ИСП-АЭА и ИСП-МС. С помощью РФА и ИСП-АЭА проанализировали 26 проб: различие между данными составило 2,6 – 12,1 % отн. в зависимости от элемента. С помощью методик ИСП-АЭА и ИСП-МС проанализировали 104 пробы: статистическая обработка данных показала отсутствие систематических расхождений результатов определения Mn и Cr при их содержании в воздухе выше 10 мкг/дм³ [57]. Отметим, что основное преимущество метода ИСП-АЭА перед РФА — низкий предел обнаружения, недостаток — необходимость растворения пробы в минеральных кислотах особой чистоты; результаты ИСП-АЭА по сравнению с РФА могут быть занижены из-за нерастворимости некоторых соединений, содержащихся в СА, особенно соединений хрома [66]. Тем не менее методы с использованием ИСП являются предпочтительными при определении низких содержаний As и Cd из-за недостаточной чувствительности РФА [24].

Время определения Fe, Mn, Cr, Ti, Ca, K, Si, Al, Mg в 12 пробах ТССА с помощью многоканального

спектрометра СРМ-18 не превышает 40 мин [78]. При использовании спектрометра последовательного действия «Спектроскан» для определения 10 элементов в 5 пробах воздуха рабочей зоны требуется 2 ч [19]; с помощью спектрометра Philips PW 1400 за рабочий день можно определить Pb, Cd, Fe, Cr, Zn, Ni, V, Ti, As, Co, Mn, Cu в 80 пробах [24].

Преимуществом метода ИНАА перед РФА является его более высокая чувствительность: предел обнаружения составляет $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^3$ нг в зависимости от изотопа и периода его полураспада [23, 81]. Кроме того, для анализа используется весь фильтр независимо от его размера. При анализе по короткоживущим радионуклидам экспонированные фильтры упаковывают в полиэтиленовые пакеты, по долгоживущим — в алюминиевую фольгу. Метод характеризуется высокой производительностью (одновременно можно анализировать 20 – 30 проб), но он неэкспрессен [23, 73]. При определении Cr, Fe, Mn и Ni в СА аналитическими изотопами являлись ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{56}Mn и ^{65}Ni с периодами полураспада 28 дней, 45 дней, 2,5 ч и 2,5 ч соответственно; радиоактивность проб измеряли после их охлаждения от 1 ч до 2 недель [73]. Воспроизводимость результатов ИНАА характеризуется коэффициентом вариации 6 – 20 % [23]. Следует отметить, что более эффективным является компараторный вариант метода, позволяющий с использованием одного или двух образцов сравнения определять массы всех элементов в пробах; при этом не требуется двукратное измерение активности каждого радионуклида в пробах и образцах сравнения [23, 82]. Правильность этого варианта метода ИНАА при анализе аэрозолей оценивали с помощью стандартных образцов (СО) состава горных пород СГД-1А и СГ-1А, используя навески массой 100 мг: установили, что систематические погрешности отсутствуют, а случайные не превышают 10 % [23]. В этом состоит еще одно преимущество ИНАА по сравнению с РФА: возможность использования для оценки правильности результатов СО, не адекватных по физико-химическим свойствам экспонированным фильтрам. Результаты определения К, Fe, Cu и Zn в аэрозолях методами ИНАА и ААА удовлетворительно согласуются [23]. Несмотря на свои преимущества метод ИНАА пока не имеет широкого распространения при анализе ТССА, вероятно, вследствие сложного аппаратного оформления.

Определение градуировочных характеристик методик анализа

Преимуществом деструктивных методик анализа ТССА является возможность определения градуировочной функции с помощью синтетических растворов (одно- и многоэлементных). Для ААА градуировочные образцы (ГО) готовят из растворов аналитов, полученных из чистых металлов (99,9 – 99,999 %) или их солей (>99,9 %) [37]; для фотометрического определения Cr (VI) — из растворов K_2CrO_4 или

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [5, 37, 62, 63, 70]. В другой методике ААА готовят многоэлементные ГО, содержащие в разной концентрации Fe, Mn, Ni, Cr (III), Cr (VI), Co и Zn [38].

При ИСП-АЭА использовали три многоэлементных ГО: а) Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, B, Na; б) Ag, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Se, Sr, Tl, V, Y, Zn, Sc; в) Mo, Sb, Sn, Te, Ti, W, Zr [61]. Такой набор аналитов в каждом ГО обусловлен возможностью их одновременного присутствия в смеси кислот HNO_3 (4 %) и HClO_4 (1 %).

Определение градуировочных характеристик неструктивных методик осложнено из-за отсутствия стандартных образцов, адекватных по физико-химическим свойствам пробам ТССА, собранным на фильтр. Создан всего один стандартный образец BCR-545 (IRMM, Бельгия) состава СА на фильтре, аттестованный только на содержание общего хрома и Cr (VI) [28]. Стандартный образец MSWF-1 (HSL, Великобритания) представляет собой порошок ТССА, собранный при сваривании мягкой стали, в котором аттестовано содержание Fe, Mn и Zn (%): $42,8 \pm 0,7$, $1,48 \pm 0,03$ и $21,7 \pm 0,9$ соответственно [55, 83]. Навески образца массой 1 г расфасованы в стеклянные бутылочки; масса представительной навески равна $10 \pm 1,0$ мг.

При ИНАА аэрозолей в качестве образцов сравнения (ОС) применяют СО горных пород, синтетические образцы на основе фенолформальдегидных смол [23]. Однако в спектрах многоэлементных ОС наблюдается перекрытие аналитических линий, что усложняет получение надежных результатов. В компараторном варианте метода отпадает необходимость использования многоэлементных ОС; для расчета содержания любого элемента в пробе можно использовать синтетические смеси, содержащие всего один или два компонента [23, 82].

Для методик РФА создать синтетические ГО, адекватные реальным пробам, собранным на фильтр, сложно вследствие непостоянства фазового и химического состава ТССА. Для этих целей иногда используют ГО, полученные нанесением растворов аналитов на фильтр [35, 70]: для определения Cr (VI) применили ГО, приготовленные закапыванием 50 мкл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на фильтр диаметром 3,5 см [70].

В отечественных НД [19, 20] для построения и контроля градуировочных графиков с помощью спектрометра «Спектроскан» используют ГО, полученные пропусканием стандартных растворов металлов через каскад сорбционных фильтров из ДЭТАТА диаметром 2,5 см («Экоаналитика», МГУ, Москва); высушенные фильтры запаивают между двумя слоями лавсановой пленки. Следует отметить, что недостатком фильтров из ДЭТАТА является их ограниченная емкость — 0,8 мг по сумме всех элементов, в то время как масса проб ТССА на фильтре нередко превышает 1 мг. Такой комплект из пяти фильтров, содержащий Bi, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr и V в диапазоне от 10 до

100 мкг, аттестован во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева как ГСО № 7832–2000; срок годности фильтров составляет 3 года.

Известен прием изготовления ГО осаждением нерастворимых соединений аналитов на подложку [24]. Для этого аликвоту растворов, содержащую от 10 до 150 мкг Pb, Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, V, Ti, As и Co, помещают в стакан и добавляют воду до объема 100 мл, доводят pH раствора до 4 с помощью 2 мл 0,1 М раствора гидрофталата калия, добавляют 5 мл 1 %-ного раствора дибензилдитиокарбамата (ДБДТК) натрия в метаноле [24]. Образующийся при этом осадок через 30 мин отфильтровывают под вакуумом через мембранный фильтр диаметром 2,5 см с размером пор 0,8 мкм; высушенный фильтр с осадком помещают между майларовыми пленками толщиной 6,3 мкм. Проверка качества приготовления ГО методом ААА показала хорошее согласие введенных и найденных содержаний для большинства элементов; незначительное завышение результатов ААА для Zn связано с загрязнением фильтра этим элементом. Однако такой прием изготовления ГО непригоден для хрома, возможно, из-за неэффективности осаждения Cr (III) с помощью ДБДТК натрия.

В методике определения Fe, Mn, Ni, Cr, Zn, Cu и Cd в аэрозолях, образующихся при сваривании нержавеющей или мягких сталей, используют два приема получения ГО [40]. Порошковую смесь соединений аналитов массой 0,2 г помещают в изопропанол, непрерывно перемешивают с использованием ультразвука, отбирают аликвоту объемом 0,1–5 мл, медленно фильтруют через фильтр из СЭЦ с размером пор 0,45 мкм и высушивают. Этим способом получают шесть ГО (по четыре экземпляра каждого) для диапазона массы элементов на фильтре от 0,02 до 1 мг. Содержание аналитов на фильтрах устанавливают методами ААА или ИСП-АЭС, анализируя два из четырех фильтров; два других фильтра применяют в качестве ГО для РФА. К сожалению, авторы работы [40] не оценили случайную погрешность приготовления образцов, поэтому трудно судить о качестве такого подхода. Кроме того, ГО в виде осадков на фильтре мало пригодны из-за возможного осыпания частиц. Оригинальным является другой прием изготовления ГО из полимерной композиции: 0,2 г смеси металлоорганических соединений Cr, Mn, Fe, Co, Ni и 30 мл мономера полиэфира смолы тщательно перемешивают в стакане, добавляют несколько капель отвердителя; из затвердевшего образца формируют излучатель, соответствующий размеру прободержателя спектрометра [40].

Иногда готовят ГО из порошковых соединений контролируемых элементов в виде таблеток-излучателей [77, 84]. Для этого смешивают соли аналитов в различных пропорциях, затем из смеси 150 мг каждого препарата и H_3BO_3 (1:1) прессуют таблетку под давлением 20 т; погрешность их изготовления характеризуется коэффициентом вариации, равным 7 %

[77]. Аналогично получают ГО из доизмельченной смеси слюды (55 %); TiO_2 , CuO, Cr_2O_3 , MnO_2 , NiO, Fe_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 (по 5 %), Mo (3 %); $CaCO_3$ (2 %) [84]. Однако применение таких ГО может быть источником систематических погрешностей в результатах РФА вследствие различия толщины их излучающего слоя и реальных проб ТССА, собранных на фильтр.

Наиболее приближены к экспонированным аспирационным фильтрам образцы, получаемые с помощью пробоотборников воздуха [59, 85–86]. Для обеспечения контроля содержания Fe, Mn и Ti в ТССА получали синтетические образцы из искусственного дыма, состоящего из газа (80 % Ag и 20 % CO_2) и соединений металлов [86]. Используя разработанный пробоотборник, дымом непрерывно «нагружали» 100 нитроцеллюлозных фильтров диаметром 2,5 см; масса частиц на фильтрах составила $0,202 \pm 0,009$ мг; неоднородность образцов характеризовалась коэффициентом вариации, равным 14, 6,1 и 6,3 % для Fe, Mn и Ti соответственно [87]. В нескольких экземплярах определяли металлы методом ИСП-АЭА, и их содержание принимали за действительное для всех фильтров.

В работах [30, 33, 35] получали ГО в виде осадков на аспирационных фильтрах с помощью специально сконструированных стеклянных генераторов аэрозолей: из чистых соединений элементов, измельченных до размера менее 5 мкм [35], или из оксидов металлов [30, 33]; массу аналитов на фильтрах рассчитывали исходя из массы осажденного порошка. При использовании фильтров из сложных эфиров целлюлозы, которые могут поглощать влагу из атмосферы, рекомендуют сначала измерять интенсивности аналитических линий и затем определять содержание элементов в ГО методами ААА, ИСП-АЭС или ИСП-МС [35].

В методиках РФА иногда в качестве ГО применяют реальные пробы аэрозолей, содержание аналитов в которых устанавливают с помощью деструктивных методик [35, 57, 80, 87]. В работе [57] пробы аэрозолей отбирали на двух предприятиях при сваривании различных марок сталей, для фильтров измеряли интенсивности $K\alpha$ -линий Fe, Cr, Mn и Ni. Затем, определив содержание элементов методом ИСП-АЭА, строили градуировочный график по измеренным интенсивностям. По мнению автора, установленные градуировочные функции можно использовать длительное время, но автор не указывает, как контролируется их стабильность. Приемы контроля градуировочной функции в РФА для аналогичных условий предложены в работах [30, 35, 88].

Отбор проб ТССА

Для определения уровня загрязнения воздуха рабочей зоны при сварочных работах стандартный подход к отбору проб в фиксированном положении неприемлем, так как сварщик во время работы постоянно перемещается. В соответствии с рекомендациями НД МУ 4945–88 пробы сварочных аэрозолей отби-

рают в зоне дыхания работающего, ограниченной радиусом 50 – 60 см [5]; реже — 20 – 30 см [27, 29] вокруг его головы. Однако чаще пробоотборник закрепляют на поясе сварщика, что позволяет отбирать аэрозоли в течение рабочей смены (индивидуальный отбор). Отметим, что стандартный отбор проб редко дает объективные результаты для процессов сварки и резки металлов, так как эмиссия вредных веществ в течение рабочей смены существенно меняется: высокие концентрации выбросов СА носят «пиковый» характер, который имеет место только в момент возникновения плазменной дуги [22]. Для характеристики общего фона загрязнения воздуха производственного помещения пробы отбирают на расстоянии не менее 2 [5] или 5 м [22] от источника выбросов; точки отбора проб выбирают в соответствии с числом рабочих и их занятостью [43]. Разовую пробу отбирают в течение 15 мин, но если метод анализа не позволяет обнаружить 0,5 ПДК элемента, допускается увеличение времени отбора пробы, но не более чем до 30 мин [5].

Для обеспечения достоверности результатов определения металлов в ТССА с помощью методик, изложенных в НД [5], рекомендуется на фильтры АФА-ВП или АФА-ХА с рабочей площадью (S_{ϕ}), равной ~20 см², отбирать пробы массой не менее 5 мг. Аналогичные рекомендации дают авторы зарубежных работ [34, 35, 40].

В соответствии с требованиями европейского стандарта EN (00137009) погрешность δ отбора проб из-за нестабильности работы пробоотборника не должна превышать $\pm 5\%$ [35]. Отмечается, что насосы пробоотборников необходимо проверять до и после отбора каждой партии проб с использованием откалиброванного насоса [24]. В работе [80] оценили погрешность (коэффициент вариации) отбора проб с помощью стандартного пробоотборника при рентгенофлуоресцентном определении кремния в аэрозолях, образующихся при сварке электродами с рутиловым и основным типами покрытий. С помощью планирования эксперимента по схеме дисперсионного анализа установили, что при использовании рутилового электрода погрешности отбора двух проб одновременно ($V_{\text{он1}}$) и шести проб последовательно из одного потока ($V_{\text{он2}}$) равны 2,8 и 11,6 %, для основного — 3,9 и 15,8 % соответственно. При этом вклад $V_{\text{он2}}$ в погрешность результатов контроля является доминирующим по сравнению с погрешностями, связанными непосредственно с РФА отобранных проб, что обусловлено неоднородностью потока СА.

Из-за значительного количества наноразмерных частиц, образующихся в процессе сварки, более эффективными являются специально разработанные пробоотборники (MOUDI и нано-MOUDI), позволяющие разделять частицы размером от 0,01 до 18 мкм на 15 классов [12, 32]. В работе [71] использовали многопортовый пробоотборник, связанный с насосом, который характеризуется большим объемом пропус-

каемого воздуха со скоростью 1,7 дм³/мин, что позволяет отбирать одновременно 8 проб ТССА.

Таким образом, рассмотрение литературных источников показало, что для контроля состава ТССА чаще применяют деструктивные методы анализа (ААА, ИСП-АЭА, ИСП-МС, ФМА), что связано с их низкими пределами обнаружения и более простыми приемами установления градуировочной характеристики. Вместе с тем непостоянство фазового и химического состава ТССА нередко приводит к потерям контролируемых элементов на этапе подготовки проб к анализу. Недеструктивные методы не имеют этого недостатка. Метод ИНАА отличается высокой чувствительностью, но экспрессность его низка. Внедрение экспрессного метода РФА сдерживается отсутствием СО состава ТССА, адекватных по физико-химическим свойствам реальным пробам; это затрудняет установление градуировочной характеристики. Для повышения эффективности рентгенофлуоресцентного контроля загрязнения воздуха рабочей зоны необходимо создавать синтетические образцы состава ТССА, собранных на фильтр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meo S. A., Al-Khlaiwi T. Health hazards of welding fumes / J. Saudi. Med. 2003. Vol. 24. N 11. P. 1176 – 1182.
2. Center Syed Atif Ahsan, Lackovic M., Katner A., Palermo C. Metal fume fever: A review of the literature and cases reported to the Louisiana poison control / J. La. State. Med. Soc. 2009. Vol. 161. P. 348 – 351.
3. Ellingsen D. G., Dubeikovskaya L., Dahl K., Chashchin M., Chashchin V., Zibarevb E., Thomassena Y. Air exposure assessment and biological monitoring of manganese and other major welding fume components in welders / J. Environ. Monit. 2006. Vol. 8. P. 1078 – 1086.
4. Palmer K. T., McNeill-Love R., Poole J. R., Coggon D., Frew A. J., Linaker C. H., Shute J. K. Inflammatory responses to the occupational inhalation of metal fume / J. Eur. Respir. 2006. Vol. 27. N 2. P. 366 – 373.
5. МУ 4945–88. Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). — М.: Парог, 1988. — 232 с.
6. Мальшев Б. Д., Алексеев Е. К., Блинов А. Н. Сварка и резка в промышленном строительстве. — М.: Стройиздат, 1989. — 590 с.
7. Войткевич В. Г. Методы исследования сварочных аэрозолей / Автоматическая сварка. 1982. № 3. С. 51 – 54.
8. МУ 1924–78. Гигиеническая оценка сварочных материалов и способов сварки, наплавки и резки металлов: методические указания. — М.: Минздрав СССР, 1980. — 15 с.
9. Kobayashi M., Maki S., Hashimoto Y., Suga T. Some considerations about the formation mechanisms of welding fume / Weld. World. 1978. Vol. 16. N 11 – 12. P. 238 – 245.
10. Gonser M., Hogan T. Arc welding health effects, fume formation mechanisms, and characterization methods / Arc Weld. 2011. N 16. P. 299 – 320.
11. Кузнецов Д. А., Игнатова А. М., Файнбург Г. З., Игнатов М. Н. Исследование формы минеральной локализации элементов твердой составляющей сварочных аэрозолей при ручной дуговой сварке / Технология техносферной безопасности. 2013. Т. 52. № 6. С. 1 – 10.
12. 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. P. 194 – 203.
13. **Berlinger B., Benker N., Weinbruch S., Vov B. L., Ebert M., Koch W., Ellingsen D. G., Thomassen Y.** Physicochemical characterisation of different welding aerosols / *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. N 10. P. 1773 – 1780.
 14. **Левченко О. Г.** Процессы образования сварочного аэрозоля / Автоматическая сварка. 1996. № 4. С. 17 – 22.
 15. **Буки А. А., Фельдман А. М.** Прогнозирование состава аэрозолей при сварке в защитных газах / Сварочное производство. 1980. № 2. С. 6 – 8.
 16. **Лебедев В. П., Бушланова С. И., Турковский И. И.** Охрана атмосферного воздуха на предприятии / Экология производства. 2006. № 9. С. 84 – 87.
 17. **Левченко О. Г.** Влияние состава защитного газа и режима сварки на валовые выделения сварочного аэрозоля / Автоматическая сварка. 1986. № 1. С. 73 – 74.
 18. **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. N 5. P. 5 – 20.
 19. МУК 4.1.1354–03. Методические указания. Измерение массовых концентраций ванадия, висмута, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка рентгенофлуоресцентным методом в воздухе рабочей зоны. — М.: Минздрав РФ, 2003. — 14 с.
 20. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка в вентиляционных выбросах рентгенофлуоресцентным методом (М-049-В/99). — Санкт-Петербург: ООО «НПО «СПЕКТРОН», 1999. — 9 с.
 21. **Головатюк А. П., Левченко О. Г., Вебляя Т. С.** Применение физических методов для изучения состава твердой составляющей сварочных аэрозолей / Сварочное производство. 1984. № 3. С. 37 – 38.
 22. **Зибарев Е. В.** Современные методы гигиенической оценки электросварочного аэрозоля и профилактика его вредного воздействия на организм работников: автореф. дис. ... канд. мед. наук. — СПб., 2006. — 17 с.
 23. **Пушкин С. Г., Михайлов В. А.** Компаративный нейтронно-активационный анализ: Изучение атмосферных аэрозолей. — Новосибирск: Наука, 1989. — 125 с.
 24. **North M. R., Haswell S. J.** Elemental analysis of welding fumes by x-ray fluorescence spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1988. Vol. 3. P. 687 – 694.
 25. **Zimmer A. T., Biswas P.** Characterization of aerosols resulting from arc welding processes / *J. Aerosol. Sci.* 2001. Vol. 32. P. 993 – 1008.
 26. **Berlinger B., Naray M., Sajo I., Zaray G.** Critical evaluation of sequential leaching procedures for the determination of Ni and Mn species in welding fumes / *Ann. Occup. Hyg.* 2009. Vol. 53. N 4. P. 333 – 340.
 27. **Pourtaghi G., Kakooei H., Salem M., Pourtaghi F., Lahmi M.** Pulmonary effects of occupational exposure to welding fumes / *Australian J. Bas. Appl. Sci.* 2009. Vol. 3. N 4. P. 3291 – 3296.
 28. **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. N 1 – 4. P. 407 – 418.
 29. **Hariri A., Yusof M. Z. M., Leman A. M.** Comparison of welding fumes exposure during standing and sitting welder's position / *World Acad. Sci., Eng. Technol.* 2013. Vol. 82. P. 640 – 643.
 30. **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. N 2. P. 61 – 68.
 31. **Hajar S., Intasiri A., Winder C., Khalil C.** *In vitro* cytotoxicity of mild steel and stainless steel welding fumes using human-derived cells / *J. Environ. Health.* 2013. Vol. 4. N 2. P. 20 – 36.
 32. **Antonini J. M., Stone S., Roberts J. R., Chen B., Schwegler-Berry D., Afshari A. A., Frazer D. G.** Effect of short-term stainless steel welding fume inhalation exposure on lung inflammation, injury, and defense responses in rats / *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2007. Vol. 223. N 3. P. 234 – 245.
 33. **Hurst J. A., Volpato J. A., O'Donnell G. E.** X-ray spectrometry analysis of welding fumes / *Spectrosc. Eur.* 2011. Vol. 23. N 5. P. 24 – 27.
 34. **Laohaudomchok W., Cavallari J. M., Fang S. C., Lin X., Herrick R. F., Christiani D. C., Weisskopf M. G.** Assessment of occupational exposure to manganese and other metals in welding fumes by portable X-ray fluorescence spectrometer / *J. Occup. Environ. Hyg.* 2010. Vol. 7. N 8. P. 456 – 465.
 35. *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.
 36. **Sowards J. W., Lippold J. C., Dickinson D. W., Ramirez A. J.** Characterization of welding fume from SWAW electrodes / *Weld. Res. J.* 2008. Vol. 87. P. 106 – 112.
 37. **Tandon R. K., Ellis J., Crisp P. T., Baker R. S., Electrodes B. E.** Chemical investigation of welding fumes from hard-facing and HSLA-Steel / *Weld. J.* 1986. N 9. P. 231 – 236.
 38. **Mansouri N., Atbi F., Moharamnezhad N., Rahbaran D. A., Alahiari M.** Gravimetric and analytical evaluation of welding fume in an automobile part manufacturing factory / *J. Res. Health Sci.* 2008. Vol. 8. N 2. P. 1 – 8.
 39. **Saito H., Ojima J., Takaya M., Iwasaki T., Hisanaga N., Tanaka S., Arito H.** Laboratory measurement of hazardous fumes and gases at a point corresponding to breathing zone of welder during a CO₂ arc welding / *Ind. Health.* 2000. N 38. P. 69 – 78.
 40. *Welding and brazing fume. Manual of analytical methods (NMAM).* 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH) [7200], 1993. — 5 p.
 41. **Jenkins N. T., Pierce Pierce W. M-G., Eagar T. W.** Particle size distribution of gas metal and flux cored arc welding fumes / *Weld. J.* 2005. N 10. P. 156 – 163.
 42. **Jenkins N. T., Eagar T. W.** Chemical analysis of welding fume particles / *Weld. J.* 2005. N 6. P. 87 – 93.
 43. **Hinds W. C.** *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles.* — New York: Wiley-interscience, 1999. — 504 p.
 44. **Коржова Е. Н., Кузнецова О. В., Смагунова А. Н., Ставицкая М. В.** Определение неорганических загрязнителей в аэрозолях воздуха / *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 3. С. 228 – 246.
 45. **Походня И. К., Явдошин И. Р., Губеня И. П.** Сварочный аэрозоль — факторы влияния, физические свойства, методы анализа / Автоматическая сварка. 2011. № 6. С. 39 – 42.
 46. **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. N 3. P. 227 – 238.
 47. *Arsenic and compounds (except AsH₃ and As₂O₃). Manual of analytical methods (NMAM).* 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH) [7900], 1994. — 3 p.
 48. *Arsenic (As). Manual of analytical methods (NMAM).* 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH) [7901], 1994. — 4 p.
 49. *Cadmium and compounds. Manual of analytical methods (NMAM).* 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH) [7048], 1994. — 4 p.
 50. *Chromium and compounds. Manual of analytical methods (NMAM).* 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH) [7024], 1994. — 4 p.

51. Lead by flame AAS. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH) [7082], 1994. — 7 p.
52. Lead by GFAAS. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH) [7105], 1994. — 4 p.
53. Determination of total chromium and hexavalent chromium emissions from stationary sources (method 425). — California: California environmental protection agency, 1997. — 35 p.
54. Determination of inorganic lead emissions from stationary sources adopted (method 12). — California: California Air Resources Board, 1999. — 11 p.
55. **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.
56. **Hariri A., Yusof M. Z. M., Leman A. M.** Sampling method for welding fumes and toxic gases in malaysian small and medium enterprises (SMEs) / *Ener. Environ. Res.* 2012. Vol. 2. N 2. P. 13 – 20.
57. **Berlinger B.** Comparison and evaluation of sampling and analytical methods in the determination of toxic metals in workplace welding fumes: abstr. thesis. M. Chem. Sc. — Budapest, 2009. — 9 p.
58. **Botta C., Iarmarcovai G., Chaspoul F., Sari-Minodier I., Pompili J., Orsière T., Berge-Lefranc J.-L., Botta A., Gallice P., Meo M. D.** Assessment of occupational exposure to welding fumes by inductively coupled plasma-mass spectroscopy and by the alkaline comet assay / *Environ. Molec. Mutagen.* 2006. N 47. P. 284 – 295.
59. **Derg T., Royset O., Steinnes E.** Blank values of elements in aerosol filters determined by ICP-MS / *Atmos. Environ. Part A. General Topics.* 1993. Vol. 27. N 15. P. 2435 – 2439.
60. **Ascenco C. G., Gomes J. F. P., Cosme N. M., Miranda R. M.** Analysis of welding fumes: A short note on the comparison between two sampling techniques / *Toxicol. Environ. Chem.* 2005. Vol. 87. N 3. P. 345 – 349.
61. Elements (ICP). Manual of analytical methods (NMAM), 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH) [7300], 2003. — 8 p.
62. **Chang D. P. Y., Krone R. B., Heung W., Yun M., Green P. G.** Improving welding toxic metal emission estimates in California. — California: California Air Resources Board, 2004. — 33 p.
63. Chromium, hexavalent. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH) [7600], 1994. — 4 p.
64. **Эннан А. А., Дзержко Е. К., Сахно С. П.** Определение соединений фтора в воздухе рабочей зоны сварочных производств / *Заводская лаборатория.* 1997. Т. 63. № 10. С. 13 – 16.
65. **Дягилева Е. В., Отмахова З. И., Кулешов В. И.** Применение атомно-эмиссионного метода анализа для контроля чистоты воздуха / *Журн. аналит. химии.* 1990. Т. 45. № 1. С. 154 – 159.
66. **Бок Р.** Методы разложения в аналитической химии. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
67. Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres (ICP analysis). Method N ID-125G. — Salt Lake City, Utah: Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 2002. — 43 p.
68. **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.
69. **Дорошенко Н. В.** Особенности проведения анализа проб пыли, выделяющейся при газовой резке металлолома / *Заводская лаборатория.* 1998. Т. 64. № 3. С. 13 – 15.
70. **Oláh L., Pivoluska J.** Determination of chromium (VI) in welding fumes by radionuclide X-ray fluorescent analysis / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1985. Vol. 96. N 6. P. 575 – 584.
71. **Marcy D., Drake P. L.** Development of a field method for measuring manganese in welding fume / *J. Environ. Monit.* 2007. Vol. 9. N 11. P. 1194 – 1204.
72. ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. — М.: Стандартинформ, 2006. — 50 с.
73. **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. Monitor.* 2007. Vol. 9. N 11. P. 1263 – 1270.
74. **Дробышев А. Н., Емелина О. Н.** Атомно-эмиссионный спектральный анализ воздушных аэрозолей с электроразрядным отбором проб / *Журн. аналит. химии.* 2001. Т. 56. № 6. С. 647 – 650.
75. **Isaxon C., Pagels J., Gudmundsson A., Asbach C., John A. C., Kuhlbusch T. A. J., Karlsson J. E., Kammer R., Tinnerberg H., Nielsen J., Bohgard M.** Characteristics of welding fume aerosol investigated in three Swedish workshops / *J. Phys. Conf.* 2009. Vol. 151. N 1. P. 1 – 5.
76. Lead by field portable XRF. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH) [7702], 1998. — 4 p.
77. **Swamy K., Kaliaperumal R., Swaminathan G. S.** Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric technique for determining elements in weld fumes / *X-Ray Spectrom.* 1994. Vol. 23. P. 71 – 74.
78. **Войткевич В. Г.** Рентгенофлуоресцентный анализ твердой составляющей сварочных аэрозолей / *Методы рентгено-спектрального анализа.* — Новосибирск: Наука, 1985. С. 82 – 85.
79. **Morley J. C., Clark C. S., Deddens J. A., Ashley K., Roda S.** Evaluation of a portable X-ray fluorescence instrument for the determination of lead in workplace air samples / *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 1999. N 14. P. 306 – 316.
80. **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. N 1. P. 35 – 42.
81. **Золотов Ю. А.** Очерки аналитической химии. — М.: Химия, 1977. — 239 с.
82. **Колотов В. П.** Теоретические и экспериментальные подходы к решению задач активационного анализа, гамма-спектрометрии и создания малоактивируемых материалов: автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 2007. — 49 с.
83. Elements in mild steel welding fume. Certificate of analysis HSL MSWF-1. — Buxton: Health and safety laboratory, 2013. — 2 p.
84. **Карманов В. И., Сидлин З. А.** Контроль состава сварочных аэрозолей при сварке покрытыми электродами специального назначения / *Сварочное производство.* 2001. № 10. С. 35 – 37.
85. **Wäjen V.** Heavy metals in genuine air particulate matter on filter: certification of a novel reference material / *Abstr. 9th Int. Symp. Biolog. Environ «BERM 9».* Berlin, 2003. P. 7 – 15.
86. **Anglov J. T. B., Holst E., Dyg S., Christensen M.** Iron, manganese, copper and titanium in welding fume dust on filters for internal and external quality assurance / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1993. Vol. 345. N 2 – 4. P. 335 – 339.
87. **Sreekantham P.** Study of chromium welding fume: PhD thesis. — Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology, 1997.
88. **Шестаков В. А., Архипов Н. А., Макаров Д. Ф., Смагунова А. Н.** Приготовление эталонов-реперов для рентгено-спектрального анализа порошковых материалов / *Заводская лаборатория.* 1975. Т. 41. № 8. С. 948 – 950.

REFERENCES

1. **Meo S. A., Al-Khlaiwi T.** Health hazards of welding fumes / *J. Saudi. Med.* 2003. Vol. 24. N 11. P. 1176 – 1182.
2. **Center Syed Atif Ahsan, Lackovic M., Katner A., Palermo C.** Metal fume fever: A review of the literature and cases reported to the Louisiana poison control / *J. La. State. Med. Soc.* 2009. Vol. 161. P. 348 – 351.
3. **Ellingsen D. G., Dubeikovskaya L., Dahl K., Chashchin M., Chashchin V., Zibarev E., Thomassena Y.** Air exposure assessment and biological monitoring of manganese and other major welding fume components in welders / *J. Environ. Monit.* 2006. Vol. 8. P. 1078 – 1086.
4. **Palmer K. T., McNeill-Love R., Poole J. R., Coggon D., Frew A. J., Linaker C. H., Shute J. K.** Inflammatory responses to the occupational inhalation of metal fume / *J. Eur. Respir.* 2006. Vol. 27. N 2. P. 366 – 373.
5. MU N 4945–88. Metodicheskie ukazaniia po opredeleniiu vrednykh veshchestv v svarochnom aérozole (tverdaia faza i gazy) [MI N 4945–88. Methodical instructions for the definition of hazardous substances in welding fumes (solids and gases)]. — Moscow: Rarog, 1988. — 232 p. [in Russian].
6. **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].
7. **Voitkevich V. G.** [Research methods of welding fumes] / *Avtomat. Svarka.* 1982. N 3. P. 51 – 54 [in Russian].
8. MU N 1924–78. Gigienicheskaia otsenka svarochnykh materialov i sposobov svarki, naplavki i rezki metallov [MI N 1924–78 Hygienic assessment of welding materials and welding processes, welding and metal cutting]. — Moscow: Ministry of Health Protection of the SSSR, 1980. — 15 p. [in Russian].
9. **Kobayashi M., Maki S., Hashimoto Y., Suga T.** Some considerations about the formation mechanisms of welding fume / *Weld. World.* 1978. Vol. 16. N 11 – 12. P. 238 – 245.
10. **Gonser M., Hogan T.** Arc welding health effects, fume formation mechanisms, and characterization methods / *Arc Weld.* 2011. N 16. P. 299 – 320.
11. **Kuznetsov D. A., Ignatova A. M., Fainburg G. Z., Ignatov M. N.** Issledovanie formy mineral'noi lokalizatsii élementov tverdoi sostavlyayushchei svarochnykh aérozolei pri ruchnoi dugovoi svarké [The study of localization form of mineral elements of solid component in welding fumes for manual arc welding] / *Tekhnol. Tekhnosf. Bezopasn.* 2013. Vol. 52. N 6. P. 1 – 10 [in Russian].
12. **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. P. 194 – 203.
13. **Berlinger B., Benker N., Weinbruch S., Vov B. L., Ebert M., Koch W., Ellingsen D. G., Thomassen Y.** Physicochemical characterisation of different welding aerosols / *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. N 10. P. 1773 – 1780.
14. **Levchenko O. G.** Protssy obrazovaniya svarochnogo aérozolya [Processes of forming welding fumes] / *Avtomat. Svarka.* 1996. N 4. P. 17 – 22 [in Russian].
15. **Buki A. A., Fel'dman A. M.** Prognozirovaniye sostava aérozolei pri svarké v zashchitnykh gazakh [Prediction of aerosol compositions during welding in shielding gases] / *Svarochn. Proizv.* 1980. N 2. P. 6 – 8 [in Russian].
16. **Lebedev V. P., Bushlanova S. I., Turkovskii I. I.** Okhrana atmosfernogo vozdukha na predpriyatii [Air protection in an enterprise] / *Ékol. Proizv.* 2006. N 9. P. 84 – 87 [in Russian].
17. **Levchenko O. G.** Vliyaniye sostava zashchitnogo gaza i rezhima svarki na valovye vydeleniya svarochnogo aérozolya [The effect of shielding gas and welding condition on the total emissions of welding fumes] / *Avtomat. Svarka.* 1986. N 1. P. 73 – 74 [in Russian].
18. **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. N 5. P. 5 – 20.
19. MUK 4.1.1354–03. Metodicheskie ukazaniia. izmerenie massovykh kontsentratsii vanadiia, vismuta, zheleza, kobal'ta, margantsa, medi, nikelia, svintsya, khroma, tsinka rentgenofluorestsentnym metodom v vozdukhe rabochei zony. [MUK 4.1.1354–03. Methodical instructions. Measurement of the mass concentrations of the vanadium, bismuth, iron, cobalt, manganese, copper, nickel, lead, chromium, and zinc by X-ray fluorescence method in the working area]. — Moscow: Ministry of Health of the Russian Federation, 2003. — 14 p. [in Russian].
20. Metodika vypolneniia izmerenií massovoi kontsentratsii zheleza, kobal'ta, margantsa, medi, nikelia, svintsya, khroma, tsinka v ventiliatsionnykh vybrosakh rentgenofluorestsentnym metodom (M-049-B/99). [The technique of measuring the mass concentration of iron, cobalt, manganese, copper, nickel, lead, chromium, and zinc in vented emissions using X-ray fluorescence method (M-049-B/99)]. — St. Petersburg: JSC «NPO “Spectrum”», 1999. — 9 p. [in Russian].
21. **Golovatiuk A. P., Levchenko O. G., Veblaiia T. S.** Primenenie fizicheskikh metodov dlya izucheniya sostava tverdoi sostavlyayushchei svarochnykh aérozolei [The use of physical methods to study the composition of solid component in welding fumes] / *Svarochn. Proizv.* 1984. N 3. P. 37 – 38 [in Russian].
22. **Zibarev E. V.** Sovremennyye metody gigienicheskoi otsenki elektrosvarochnogo aérozolia i profilaktika ego vrednogo vozdeistviia na organism. Avtoreferat diss. kand. med. nauk. [Recent methods for the hygienic assessment of welding aerosol and prevention of its hazardous influence on worker organisms. Abstr. Ph.D. med. sci. diss.]. — St. Petersburg, 2006. — 17 p. [in Russian].
23. **Pushkin S. G., Mikhailov V. A.** Komparatornyi neitronno-aktivatsionnyi analiz: Izuchenie atmosferykh aérozolei. [Comparative neutron-activation analysis: The study of atmospheric aerosols]. Novosibirsk, Science, 1989. — 125 p. [in Russian].
24. **North M. R., Haswell S. J.** Elemental analysis of welding fumes by x-ray fluorescence spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. Vol. 3. P. 687 – 694.
25. **Zimmer A. T., Biswas P.** Characterization of aerosols resulting from arc welding processes / *J. Aerosol. Sci.* 2001. Vol. 32. P. 993 – 1008.
26. **Berlinger B., Naray M., Sajo I., Zaray G.** Critical evaluation of sequential leaching procedures for the determination of Ni and Mn species in welding fumes / *Ann. Occup. Hyg.* 2009. Vol. 53. N 4. P. 333 – 340.
27. **Pourtaghi G., Kakooci H., Salem M., Pourtaghi F., Lahmi M.** Pulmonary effects of occupational exposure to welding fumes / *Australian J. Bas. Appl. Sci.* 2009. Vol. 3. N 4. P. 3291 – 3296.
28. **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. N 1 – 4. P. 407 – 418.
29. **Hariri A., Yusof M. Z. M., Leman A. M.** Comparison of welding fumes exposure during standing and sitting welder's position / *World Acad. Sci., Eng. Technol.* 2013. Vol. 82. P. 640 – 643.
30. **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. N 2. P. 61 – 68.
31. **Hajar S., Intasiri A., Winder C., Khalil C.** *In vitro* cytotoxicity of mild steel and stainless steel welding fumes using human-derived cells / *J. Environ. Health.* 2013. Vol. 4. N 2. P. 20 – 36.

32. **Antonini J. M., Stone S., Roberts J. R., Chen B., Schwegler-Berry D., Afshari A. A., Frazer D. G.** Effect of short-term stainless steel welding fume inhalation exposure on lung inflammation, injury, and defense responses in rats / *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2007. Vol. 223. N 3. P. 234 – 245.
33. **Hurst J. A., Volpato J. A., O'Donnell G. E.** X-ray spectrometry analysis of welding fumes / *Spectrosc. Eur.* 2011. Vol. 23. N 5. P. 24 – 27.
34. **Laohaudomchok W., Cavallari J. M., Fang S. C., Lin X., Herrick R. F., Christiani D. C., Weisskopf M. G.** Assessment of occupational exposure to manganese and other metals in welding fumes by portable X-ray fluorescence spectrometer / *J. Occup. Environ. Hyg.* 2010. Vol. 7. N 8. P. 456 – 465.
35. 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.
36. **Sowards J. W., Lippold J. C., Dickinson D. W., Ramirez A. J.** Characterization of welding fume from SWAW electrodes / *Weld. Res. J.* 2008. Vol. 87. P. 106 – 112.
37. **Tandon R. K., Ellis J., Crisp P. T., Baker R. S., Electrodes B. E.** Chemical investigation of welding fumes from hardfacing and HSLA-Steel / *Weld. J.* 1986. N 9. P. 231 – 236.
38. **Mansouri N., Atbi F., Moharamnezhad N., Rahbaran D. A., Alahiari M.** Gravimetric and analytical evaluation of welding fume in an automobile part manufacturing factory / *J. Res. Health Sci.* 2008. Vol. 8. N 2. P. 1 – 8.
39. **Saito H., Ojima J., Takaya M., Iwasaki T., Hisanaga N., Tanaka S., Arito H.** Laboratory measurement of hazardous fumes and gases at a point corresponding to breathing zone of welder during a CO₂ arc welding / *Ind. Health.* 2000. N 38. P. 69 – 78.
40. Welding and brazing fume. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH). [7200], 1993. — 5 p.
41. **Jenkins N. T., Pierce Pierce W. M.-G., Eagar T. W.** Particle size distribution of gas metal and flux cored arc welding fumes / *Weld. J.* 2005. N 10. P. 156 – 163.
42. **Jenkins N. T., Eagar T. W.** Chemical analysis of welding fume particles / *Weld. J.* 2005. P. 87 – 93.
43. **Hinds W. C.** Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles. 2 ed. — New York: Wiley-Interscience, 1999. — 504 p.
44. **Korzhova E. N., Kuznetsova O. V., Smagunova A. N., Stavitskaia M. V.** Opredelenie neorganicheskikh zagryaznitelei v aërozolyakh vozdukh [Determination of inorganic pollutants in air aerosols] / *Zh. Anal. Khimii.* 2011. Vol. 66. N 3. P. 228 – 246 [in Russian].
45. **Pokhodnia I. K., Iavdoshchin I. R., Gubenia I. P.** Svarochnyi aërozol' — factory vliyaniya, fizicheskie svoystva, metody analiza [Welding fume — influence factors, physical properties, analytical methods] / *Avtomat. Svarka.* 2011. N 6. P. 39 – 42 [in Russian].
46. **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. N 3. P. 227 – 238.
47. Arsenic and compounds (except AsH₃ and As₂O₃). Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH). [7900], 1994. — 3 p.
48. Arsenic (As). Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH). [7901], 1994. — 4 p.
49. Cadmium and compounds. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH). [7048], 1994. — 4 p.
50. Chromium and compounds. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH). [7024], 1994. — 4 p.
51. Lead by flame AAS. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH). [7082], 1994. — 7 p.
52. Lead by GFAAS. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH). [7105], 1994. — 4 p.
53. Determination of total chromium and hexavalent chromium emissions from stationary sources (method 425). — California: California environmental protection agency, 1997. — 35 p.
54. Determination of inorganic lead emissions from stationary sources adopted (method 12). — California: California Air Resources Board, 1999. — 11 p.
55. **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.
56. **Hariri A., Yusof M. Z. M., Leman A. M.** Sampling method for welding fumes and toxic gases in Malaysian small and medium enterprises (SMEs) / *Ener. Environ. Res.* 2012. Vol. 2. N 2. P. 13 – 20.
57. **Berlinger B.** Comparison and evaluation of sampling and analytical methods in the determination of toxic metals in workplace welding fumes: abstr. thesis. ... M. Chem. Sc. — Budapest, 2009. — 9 p.
58. **Botta C., Iarmarcovai G., Chaspoul F., Sari-Minodier I., Pompili J., Orsière T., Berge-Lefranc J.-L., Botta A., Gallice P., Meo M. D.** Assessment of occupational exposure to welding fumes by inductively coupled plasma-mass spectrometry and by the alkaline comet assay / *Environ. Molec. Mutagen.* 2006. N 47. P. 284 – 295.
59. **Derg T., Royset O., Steinnes E.** Blank values of elements in aerosol filters determined by ICP-MS / *Atmos. Environ. Part A. General Topics.* 1993. Vol. 27. N 15. P. 2435 – 2439.
60. **Ascenco C. G., Gomes J. F. P., Cosme N. M., Miranda R. M.** Analysis of welding fumes: A short note on the comparison between two sampling techniques / *Toxicol. Environ. Chem.* 2005. Vol. 87. N 3. P. 345 – 349.
61. Elements (ICP). Manual of analytical methods (NMAM), 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH). [7300], 2003. — 8 p.
62. **Chang D. P. Y., Krone R. B., Heung W., Yun M., Green P. G.** Improving welding toxic metal emission estimates in California. — California: California Air Resources Board, 2004. — 33 p.
63. Chromium, hexavalent. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. — U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH). [7600], 1994. — 4 p.
64. **Ennan A. A., Dzerzhko E. K., Sakhno S. P.** Opredelenie soedinenii flora v vozdukhë rabochei zony svarochnykh proizvodstv [Determination of fluorine compounds in the working area of welding productions] / *Zavod. Lab.* 1997. Vol. 63. N 10. P. 13 – 16 [in Russian].
65. **Diagleva E. V., Otmakhova Z. I., Kuleshov V. I.** Primenenie atomno-ëmissionnogo metoda analiza dlya kontrolya chistoty vozdukh [Application of atomic-emission analysis method to control air cleanliness] / *Zh. Anal. Khimii.* 1990. Vol. 45. N 1. P. 154 – 159 [in Russian].
66. **Bok R.** Metody razlozheniia v analiticheskoi khimii. [Decomposition methods in analytical chemistry]. — Moscow: Khimiya, 1984. — 432 p. [in Russian].
67. Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres (ICP analysis). Method N ID-125G. — Salt Lake City, Utah: Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 2002. — 43 p.
68. **Kundiev Iu. I., Mazur A. A., Gorban' L. N.** Gigienicheskie i èkonomicheskie aspekty problemy bor'by so svarochnymi aërozolyami [Hygienic and economic aspects of problem of the welding fume control] / *Svarochn. Proizv.* 1987. N 3. P. 1 – 3 [in Russian].
69. **Doroshenko N. V.** Osobennosti provedeniya analiza prob pyli, vydelyayushcheysya pri gazovoi rezke metalloloma [Features of

- the analysing dust samples, released during gas cutting scrap metal] / *Zavod. Lab.* 1998. Vol. 64. N 3. P. 13 – 15 [in Russian].
70. **Oláh L., Pivoluska J.** Determination of chromium (VI) in welding fumes by radionuclide X-ray fluorescent analysis / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1985. Vol. 96. N 6. P. 575 – 584.
 71. **Marcy D., Drake P. L.** Development of a field method for measuring manganese in welding fume / *J. Environ. Monit.* 2007. Vol. 9. N 11. P. 1194 – 1204.
 72. GOST 12.1.005–88. Sistema standartov bezopasnosti truda. Obshchie sanitarno-gigienicheskie trebovaniia k vozdukhу rabochei zony. [State Standard 12.1.005–88. Occupational safety standards system. General sanitary requirements to the working zone air]. — Moscow: Standartinform Publ., 2006. — 50 p. [in Russian].
 73. **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. Monitor.* 2007. Vol. 9. N 11. P. 1263 – 1270.
 74. **Drobyshev A. N., Emelina O. N.** Atomno-émissionnyi spektral'nyi analiz vozdushnykh aérozolei s élektrozryadnym otborom prob [Atomic emission spectral analysis of air aerosols with electric discharge sampling] / *Zh. Anal. Khimii.* 2001. Vol. 56. N 6. P. 647 – 650 [in Russian].
 75. **Isaxon C., Pagels J., Gudmundsson A., Asbach C., John A. C., Kuhlbusch T. A. J., Karlsson J. E., Kammer R., Tinnerberg H., Nielsen J., Bohgard M.** Characteristics of welding fume aerosol investigated in three Swedish workshops / *J. Phys. Conf.* 2009. Vol. 151. N 1. P. 1 – 5.
 76. Lead by field portable XRF. Manual of analytical methods (NMAM). 4 Ed. U.S.: National institute for occupational safety and health (NIOSH). [7702], 1998. — 4 p.
 77. **Swamy K., Kaliaperumal R., Swaminathan G. S.** Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric technique for determining elements in weld fumes / *X-Ray Spectrom.* 1994. Vol. 23. P. 71 – 74.
 78. **Voitkevich V. G.** Rentgenofluorestsentnyi analiz tverdoi sostavlyayushchei svarochnykh aérozolei [X-ray fluorescence analysis of the solid component of welding fumes]. *Metody rentgenospektral'nogo analiza.* [Methods of X-ray spectral analysis]. — Novosibirsk: Nauka, 1985. P. 82 – 85.
 79. **Morley J. C., Clark C. S., Deddens J. A., Ashley K., Roda S.** Evaluation of a portable X-ray fluorescence instrument for the determination of lead in workplace air samples / *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 1999. N 14. P. 306 – 316.
 80. **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. N 1. P. 35 – 42.
 81. **Zolotov Iu. A.** Ocherki analiticheskoi khimii. [Essays in Analytical Chemistry]. — Moscow: Khimiya, 1977. — 239 p. [in Russian].
 82. **Kolotov V. P.** Teoreticheskie i eksperimental'nye podkhody k resheniiu zadach aktivatsionnogo analiza, gamma-spektrometrii i sozdaniu maloaktiviruemykh materialov. Avtoreferat diss. d-ra ... chem. nauk. [Theoretical and experimental approaches to solve the problems of activation analysis, gamma spectrometry, and the creation of low-activated materials. Abstract Dr. chem sci. diss.]. — Moscow: 2007. — 49 p. [in Russian].
 83. Elements in mild steel welding fume. Certificate of analysis HSL MSWF-1. — Buxton: Health and safety laboratory, 2013. — 2 p.
 84. **Karmanov V. I., Sidlin Z. A.** Kontrol' sostava svarochnykh aérozolei pri svarke pokrytymi élektrodami spetsial'nogo naznacheniya [Control of welding fumes during welding with coated electrodes of special purpose] / *Svarochn. Proizv.* 2001. N 10. P. 3 – 37 [in Russian].
 85. **Wäjen V.** Heavy metals in genuine air particulate matter on filter: certification of a novel reference material / *Abstr. 9th Int. Symp. Biolog. Environ "BERM 9"*. — Berlin, 2003. P. 7 – 15.
 86. **Anglo J. T. B., Holst E., Dyg S., Christensen M.** Iron, manganese, copper and titanium in welding fume dust on filters for internal and external quality assurance / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1993. Vol. 345. N 2 – 4. P. 335 – 339.
 87. **Sreekantham P.** Study of chromium welding fume: PhD thesis. — Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology, 1997.
 88. **Shestakov V. A., Arkhipov N. A., Makarov D. F., Smagunova A. N.** Prigotovlenie étalonov-reperov dlya rentgenospektral'nogo analiza poroshkovykh materialov [Preparation of reference samples for X-ray spectral analysis of powder materials] / *Zavod. Lab.* 1975. Vol. 41. N 8. P. 948 – 950 [in Russian].