

PRIPREMA BAŽDARNIH SMJESA PLINOVA I PARA SA ZRAKOM

(*Ulastita iskustva*)

MIRKA FUGAŠ, RANKA PAUKOVIĆ i Z. TOPOLNIK

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu

(*Primljeno 5. VI. 1959.*)

U toku našeg rada iskušali smo neke statičke i neke dinamičke sisteme za pripremu baždarnih smjesa plinova i para sa zrakom. I s jednim i s drugim sistemima imali smo dobra iskustva. Dok smo dinamičke sisteme koristili za ispitivanje propusnosti filterova respiratora i maskâ, te pri izlaganju eksperimentalnih životinja zatrovanoj atmosferi, – dakle dugotrajnim pokusima –, dotle smo statičke sisteme upotrebljavali za kontrolu terenskih instrumenata i baždarenja analitičkih metoda za određivanje atmosferskih onečišćenja. Kod takvih instrumenata i metoda, gdje su dovoljni mali uzorci, baždarnu atmosferu smo pripremali u jednoj boci, a za velike uzorke u sistemu od 5 boca. I jedna i druga metoda su opisane u literaturi. Mi smo u našoj praksi uveli ove modifikacije: (1) drugi sistem razbijanja ampula, (2) miješanje smjesa elektromagnetskom mješalicom, – kad se jednostavnim postupkom ne može postići homogeni sastav i (3) jednostavniji način pripreme pet boca s jednakim početnim koncentracijama: mjesto da važemo pet ampula s točno jednakim količinama supstancije, kojih smjesu sa zrakom želimo pripremiti, – što je teško, i oduzima mnogo vremena, – mi smo odvagali samo jednu ampulu, sa 10 puta većom koncentracijom, pripremili smjesu poznate koncentracije u jednoj boci, i iz nje usisali 1/10 atmosfere u svaku od pojedinih 5 boca, što smo kontrolirali živinim manometrom. Metoda je provjerena i dala je zadovoljavajuće rezultate. Prednost je ovog postupak još i ta, što omogućava pripremu vrlo velikih razrjeđenja.

Uvod

Priprema eksperimentalne atmosfere s poznatom koncentracijom nekog industrijskog otrova jedna je od osnovnih laboratorijskih tehnika rada pri istraživanjima na području kemijskih onečišćenja radne atmosfere.

Takva smjesa poznatog sastava potrebna je:

1. za kontrolno baždarenje terenskih instrumenata i detektora, koji direktno pokazuju koncentraciju nekog industrijskog otrova u zraku (ove aparate treba kontrolirati prije prve upotrebe, nakon svakog duljeg prekida upotrebe, a bezuvjetno nakon popravka ili čišćenja, te kad god postoji sumnja da ispravno ne rade);

2. kada se želi ispitati mogućnost proširenja upotrebe nekog aparata, t. j. za određivanje drugih onečišćenja atmosfere osim onih, za koje je proizvođač aparat prvobitno namijenio, pa, u slučaju uspjeha, za izradu nove mjerne skale ili faktora korekcije;

3. za baždarenje analitičkih metoda za određivanje atmosferskih onečišćenja, a specijalno za utvrđivanje stepena apsorpcije u pojedinim otapalima i efikasnosti različitih tipova ispiralica pri uzimanju uzoraka atmosfere;

4. za ispitivanje filtrova respiratora i maskâ na propustljivost za industrijske otrove;

5. za izlaganje pokusnih životinja zatrovanoj atmosferi radi toksikoloških istraživanja i za fiziološke testove na ljudima.

Postoje dva opće poznata sistema za pripremu plinskih smjesa poznatih koncentracija: statički i dinamički.

Statički sistem je ograničeni volumen zraka [boca (1), (2), metalni spremnik (3), plinska komora (4), (5)], u koji se unese poznata količina plina ili isparljive tekućine. Bitno je, da se plin ili para dobro izmiješa sa zrakom, kako bi se dobila homogena smjesa.

Dinamički sistem sačinjava struja zraka, u koju se kontinuirano dodaje plin ili para, tako da dobivamo stalnu struju plinske smjese jednolične koncentracije (6) (7) (8) (9) (10) i t. d.

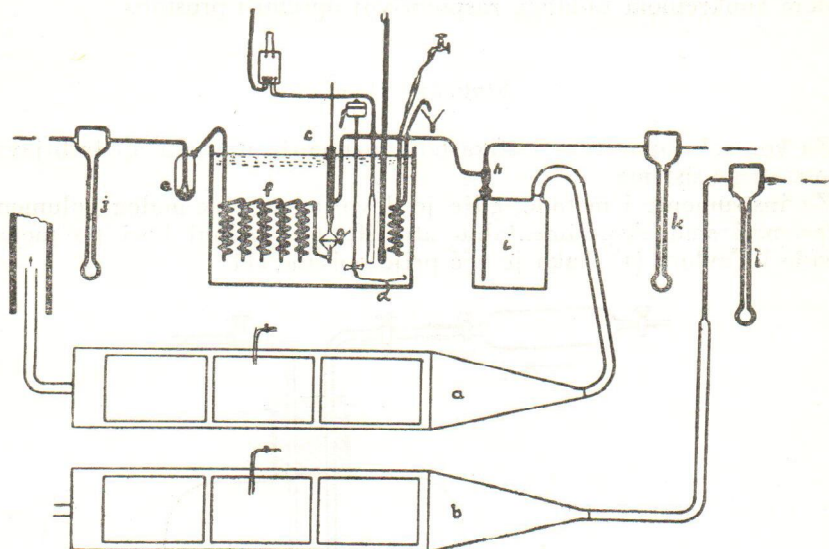
Prednosti su statičkog sistema, da je jednostavan i jeftin i može se lako improvizirati u svakom laboratoriju, a nedostaci, da ima ograničeni kapacitet, zauzima dosta prostora i da svaku koncentraciju treba posebno pripremiti.

Prednosti dinamičkog sistema su, da može proizvoditi praktički neograničeno dugo plinsku smjesu konstantne koncentracije i da se koncentracija može po želji brzo promijeniti. Nedostaci su, da je kompliciraniji s mnogo više kontrolnih instrumenata i pomoćnih uređaja, i da ga treba prije upotrebe izbalansirati i izbaždariti.

S obzirom na svoje prednosti i nedostatke svaki od ta dva sistema ima svoju primjenu. Oni se među sobom ne isključuju nego upotpunjuju. Za dugotrajna ispitivanja, kao što su testiranje filtrova ili pokusi sa životinjama, dolaze u obzir jedino dinamički sistemi. Za kontrolu aparatura i analitičkih metoda mnogo su prikladniji statički sistemi, koji se mogu brzo i jednostavno pripremiti.

Dinamički sistemi

U našem Institutu razrađen je u toku ispitivanja filterova protiv živinih para dinamički sistem, koji je kasnije primijenjen i za izlaganje eksperimentalnih životinja poznatoj koncentraciji živinih para u zraku (6) (7). Uređaj je prikazan na sl. 1: *a* je komora za izlaganje životinja



Slika 1

živinim parama, *a* *b* komora za kontrolnu grupu, *c* je termostat, u kojem se nalazi sistem za zasićivanje zraka živinim parama, *d* je termostatski uređaj, *e* je ispiralica sa živom grijana na temperaturu od 100°, *f* je sistem staklenih spirala u termostatu, gdje se kondenzira suvišak žive, tako da je izlazna koncentracija određena napetošću para kod temperature termostata, *g* je filter za aerosole, koji sprečava da struja zraka ponese sa sobom sitne kapljice žive. Strujanje zraka kroz uređaj za zasićivanje postignuto je prolazom glavne struje zraka iz kompresora kroz ejektor *h* (staklena vodena sisaljka). Time je ujedno izvršeno i razređivanje, a radi boljeg miješanja smjesa je puštena u Woulfeovu bocu *i*, odakle je ulazila u komoru za životinje ili u filter. Radi kontrole uzimani su uzorci na izlazu Woulfeove boce *i* u komori za životinje, odnosno prije i poslije filtra. Količina zraka kontrolirana je diferencijalnim manometrima *j* i *k* na ulazu glavne struje zraka u ejektor i sporedne struje u sistem za zasićivanje. Pri ispitivanju filterova bio je još na kraju plinski sat.

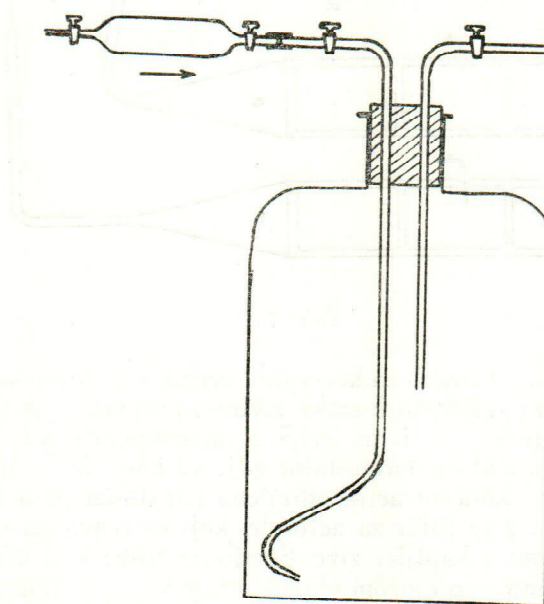
Kod doziranja plinova postupak je još jednostavniji uz uvjet, da plin možemo nabaviti komprimiran u boci. Plin se dozira preko redukcionog ventila i diferencijalnog manometra u mjernu struju zraka iz kompresora.

S dinamičkim sistemima imali smo dobra iskustva. Uvjet je, da laboratorij ima kompresor za zrak i da se može služiti stakloduvačkom i mehaničkom radionicom, jer su takvi uređaji uvijek improvizirani i prilagođeni konkretnom zadatku, raspoloživoj opremi i prostoru.

Statički sistemi

Za kontrolu aparatura i efikasnosti uzimanja uzoraka upotrebljavali smo statičke sisteme.

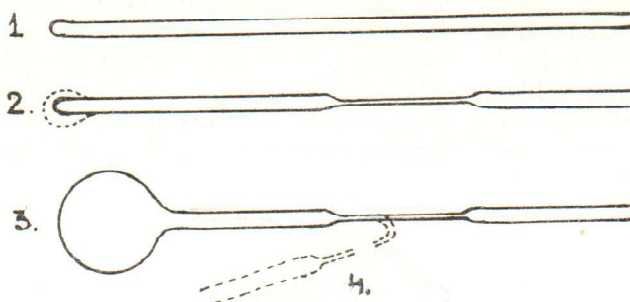
Za instrumente i metode, gdje je dovoljan uzorak malog volumena, pripremali smo eksperimentalnu atmosferu u jednoj boci po metodi Steada i Taylora (1), kako je već prije opisano (11).



Slika 2

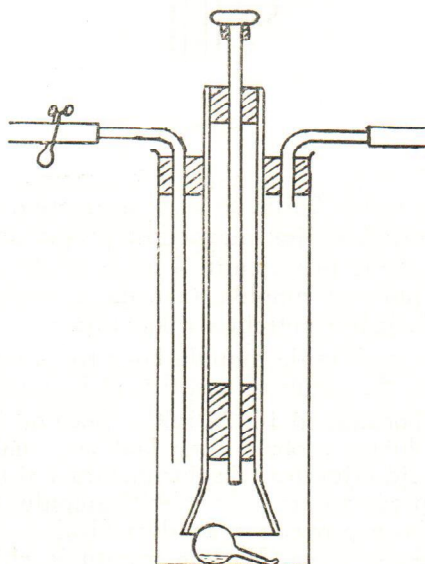
Općeniti je problem kod statičkih metoda, što se uzimanjem uzoraka ili smanjuje pritisak ili, ako se istovremeno volumen oduzet uzorkom nadoknađuje svježim zrakom, smanjuje koncentracija. Izuzetak čine plinospreme i plastični spremnici, koji pri uzimanju uzoraka smanjuju volumen.

Kod uzimanja uzoraka iz jedne boce po prije navedenoj metodi sadržaj boce se neprestano razređuje čistim zrakom, ali, budući da tok razređivanja ide – kao što je provjerceno (1) (11) – po jednadžbi $\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{e^n}$,



Slika 3.

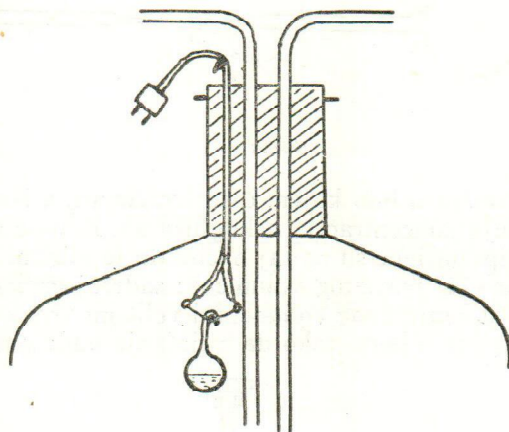
može se koncentracija u bilo kojem času izračunati, a isto se tako može izračunati i srednja koncentracija nekog uzorka. Plinske smjese poznate koncentracije pripremljene su na taj način, da je plinom napunjen mali stakleni aspirator (14) poznatog volumena; sadržaj aspiratora usisan je u evakuiranu bocu izmjerene volumena i velikom brzinom pušten svježi zrak kroz aspirator u bocu, tako da miješanje bude potpuno. Kako bi



Slika 4

se osiguralo što bolje miješanje, ulazna cijev je savinuta, a seže gotovo do dna boce, tako da zrak ulazi tangencijalno. Cijev, kroz koju se uzorak izvlači, seže do polovice boce (slika 2).

Kod priprema smjesa pare i zraka u bocu je stavljena odvajana količina hlapljive tekućine u zataljenoj staklenoj ampuli. Boca je nakon toga evakuirana (obično do 600 m potlaka), prevrtanjem boce ampula je razbijena i, pošto je provjereno, da je sva tekućina ishlapila, u bocu je pušten zrak velikom brzinom. Ako zaostane nešto tekućine u vratu ampule, dno boce treba zagrijati, da tekućina ispari. Neki autori (2) preporučuju razbijanje ampula pomoću specijalnog uređaja u maloj



Slika 5

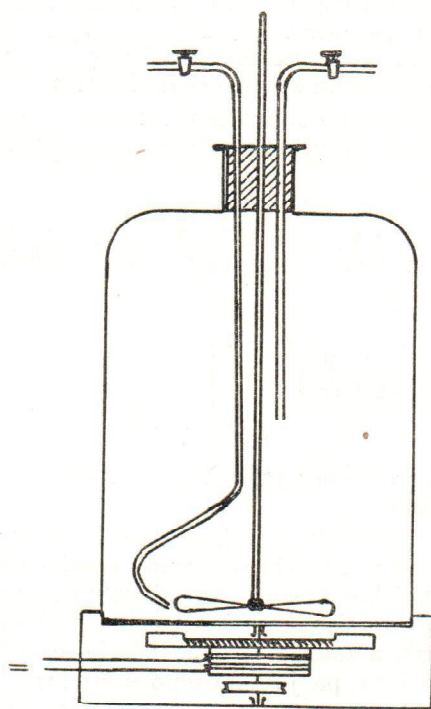
posudi (slika 4), iz koje se onda usiše koncentrirana smjesa u veliku bocu. Budući da se tučak, kojim se razbija ampula, mora u čepu pomicati gore dolje, postoji uvijek mogućnost propuštanja takvog sistema, tako da ga radije nismo primijenili. S malo vježbe može se postići dovoljna vještina u puhanju ampula, tako da se svaka razbije, a opet je dovoljno čvrsta, da izdrži potrebna rukovanja.

Kod evakuacije i razbijanja ampula bocu treba umotati u krpu ili na neki način oklopiti, da bismo se zaštitili od implozije.

Mi smo radili s bocama od 10, 25 i 60 l. Boce od 10 l su najspretnije za rukovanje, ali dolaze u obzir samo kod vrlo malih uzoraka (na pr. kontrolno baždarenje cijevčica, eksplozimetara i sl.). Kod boca od 60 l bilo je nesporno prevrtanjem boce razbiti ampulu, pa smo uveli drugi sistem. Kroz čep boce provedene su dvije izolirane žice i ispod čepa kratko spojene tankom žicom. Na tom mjestu je obješena ampula (slika 5). Pošto je boca evakuirana, žice se priključe na električni napon i dovedu do kratkog spoja. Tanka žica na kojoj visi ampula pregori i

ampula padne na dno i razbije se. Kod dobro ispuhanih ampula uređaj radi nepogrešivo.

Prema autorima metode s jednom bocom (1) optimalna brzina strujanja zraka za dobro miješanje je 4,5 litre na minutu. Ako je brzina ispod 1,5 litre, onda razređivanje znatno odstupa od teoretskog toka. U slučajevima: 1. ako treba uzimati uzorke vrlo sporo, 2. ako je velika razlika u specifičnoj težini pare ili plina i zraka, ili 3. ako pripravljena smjesa stoji neko vrijeme prije upotrebe, može doći do stvaranja slojeva nejednakog sastava. Da se to spriječi, upotrebili smo u takvim slučajevima mješalicu na elektromagnetski pogon. Obična mješalica tjerana moto-



Slika 6

rom morala bi u čepu prolaziti kroz kuglični ili stakleni ležaj, da bi se mogla okretati, pa bi na tom mjestu sistem propuštao. Da se tome do- skoči, konstruiran je elektromagnet, koji se okreće pomoću elektromo- tora. U boci je željezna elisa na kugličnom ležaju na kraju metalne šipke fiksno i nepropusno učvršćene u čep boce. Kad se boca nalazi iz- nad elektromagneta, rotirajući elektromagnet povlači za sobom i elisu mješalice, i tako se dobiva vrlo dobro miješanje u samoj boci, a da to

ne smeta druge manipulacije, specijalno evakuiranje. Uredaj je prikazan na slici 6.

Za baždarenje analitičkih metoda, gdje su potrebni veći uzorci zraka, primijenjena je metoda po Setterlindu (2) sa pet boca. Prednost te metode je u tome, da se volumen baždarne smjese izvučen iz boce ne nadoknađuje čistim zrakom nego smjesom istog sastava iz susjedne boce. Što se više boca s istom početnom koncentracijom baždarne smjese spoji u seriju, to će razređivanje ići sporije, jer će samo u prvu bocu ulaziti čisti zrak, a u svaku slijedeću smjesa sa sve sličnijim sastavom početnoj. Dok je kod jedne boce, pošto se izvuče 10% njezinog volumena, prosječna koncentracija uzorka oko 95% od početne, dotle se kod sistema od 5 boca ista prosječna koncentracija uzorka postigne, kad volumen uzorka iznosi 300% volumena jedne boce. Dakle, povećanjem ukupnog volumena 5 puta, efekt sistema se povećava 30 puta.

Općenito, ako imamo n boca, svaka volumena v_0 , s početnom koncentracijom c_0 , pošto se izvuče uzorak volumena v , u zadnjoj boci će ostati koncentracija:

$$C_n = \frac{C_0}{e\left(\frac{V}{V_0}\right)} \left[1 + \frac{1}{1} \left(\frac{V}{V_0}\right) + \frac{1}{1 \times 2} \left(\frac{V}{V_0}\right)^2 + \frac{1}{1 \times 2 \times 3} \left(\frac{V}{V_0}\right)^3 + \dots + \frac{1}{1 \times 2 \times 3 \times \dots \times (n-1)} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{n-1} \right]$$

uz pretpostaku, da su sve boce jednakog volumena i da je početna koncentracija u svima ista.

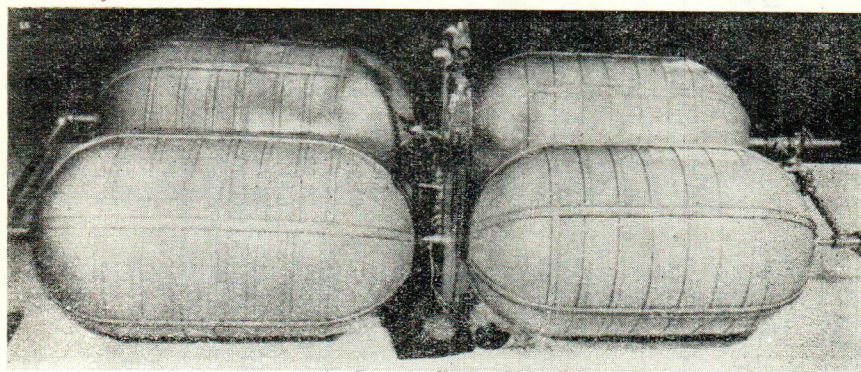
Za praktičan rad autori (2) su dali tablicu sa već izračunanim vrijednostima za srednju koncentraciju izvučenog uzorka i koncentraciju preostale smjese u svakoj boci, pošto je neki volumen zraka iz sistema izvučen. Podaci su dani za sistem do 5 boca. Prvom bocom se smatra ona, u koju ulazi čisti zrak, a zadnja je ona, iz koje se vuče uzorak. Ova tablica je neobično korisna, pa je donosimo u cijelosti.

Glavni nedostatak te metode je taj, što u svakoj boci treba posebno pripremiti početnu koncentraciju, t. j. treba pet puta odvagati potpuno istu količinu supstancije, smjesu koje sa zrakom želimo pripremiti. Postupak je ovaj: ampula se izvaže, lagano zagrije na vatri i grlo naglo uroni u tekućinu, kojom želimo ampulu napuniti. Kako se ampula hladi, tako uvlači u sebe tekućinu. Kad se potpuno ohladila, važe se, pa ako je težina premala, puni se ponovo. Ima li previše tekućine, malo se zagrije rukom, da se dio tekućine digne do vrha, pa se apsorbira filter papirom. To se ponavlja tako dugo, dok težina ne bude za nekih 0,5 mg veća od predviđene. Tada se ampula zatali, ohladi i vagne. Obično se pri zataljivanju ne ispari više od 0,5 mg, tako da se dobije upravo že-

Tablica I
Tok razređivanja u sistemu od 5 boca

Izvučena količina zraka izražena u % volumena jedne boce	I. boca		II. boca		III. boca		IV. boca		V. boca	
	konzentracija zaostatka	srednja konzentracija izvučenog uzorka	konzentracija zaostatka	srednja konzentracija izvučenog uzorka	konzentracija zaostatka	srednja konzentracija izvučenog uzorka	konzentracija zaostatka	srednja konzentracija izvučenog uzorka	konzentracija zaostatka	srednja konzentracija izvučenog uzorka
0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.000	100.000	100.000	100.000
10	90.48	95.24	99.53	99.76	99.98	99.99	99.997	99.998	99.997	99.9985
20	81.87	90.78	98.25	99.26	99.88	99.95	99.995	99.997	99.993	99.997
40	67.03	82.69	93.85	97.59	99.21	99.74	99.977	99.972	99.98	99.991
60	54.88	75.57	87.81	95.24	97.69	99.28	99.966	99.912	99.96	99.984
80	44.93	69.29	80.88	92.45	95.26	98.20	99.09	99.76	99.85	99.961
100	36.79	63.73	75.58	89.35	91.97	97.22	98.11	99.51	99.62	99.91
120	30.12	58.80	66.26	86.06	87.95	95.95	96.62	99.13	99.23	99.81
140	24.66	54.42	59.18	82.72	83.35	94.42	94.62	98.59	98.57	99.68
160	20.19	50.52	52.49	79.36	78.34	92.68	92.13	97.91	97.64	99.41
180	16.53	47.03	46.28	76.04	73.06	90.76	89.13	97.07	96.36	99.13
200	13.53	43.91	40.58	72.79	67.65	88.83	85.64	96.07	94.71	98.79
220	11.08	41.11	35.46	69.66	62.27	86.31	81.85	94.92	92.66	98.31
240	9.07	38.58	30.84	66.64	56.96	84.25	77.86	93.60	90.40	97.71
260	7.43	36.30	26.75	63.76	51.86	81.95	73.62	94.24	87.77	97.04
280	6.08	34.24	23.10	61.02	46.94	79.61	69.18	90.72	84.76	96.24
300	4.98	32.36	19.92	58.41	42.33	77.38	64.74	89.12	81.55	95.35
320	4.08	30.67	17.14	55.95	38.03	75.06	60.30	87.44	78.13	94.36
340	3.34	29.11	14.70	53.63	34.00	72.80	55.86	85.70	74.48	93.27
360	2.73	27.69	12.56	51.44	30.25	70.52	51.48	83.91	70.58	92.10
380	2.24	26.39	10.72	49.37	26.92	68.32	47.41	82.09	66.87	90.85
400	1.83	25.20	9.15	47.43	23.82	66.19	43.35	80.24	62.82	89.53
420	1.50	24.13	7.80	45.63	21.03	64.12	39.55	78.38	59.00	88.15
440	1.23	23.09	6.64	43.91	18.55	62.12	36.01	76.54	55.22	86.73
460	1.005	22.15	5.63	42.29	16.26	60.19	32.56	74.70	51.31	85.31
480	0.82	21.28	4.76	40.76	14.20	58.34	29.32	72.88	47.45	83.76
500	0.67	20.48	4.02	39.33	12.40	56.55	26.35	71.09	43.80	82.22

ljena odvaga. Taj postupak treba ponoviti pet puta. To je prilično mučan posao. Mi smo pokušali precizirati punjenje na taj način, da smo pipetom dodali u zagrijanu ampulu izračunani volumen tekućine, i to nam je većinom pošlo za rukom. Time smo već bili dosta blizu pravoj odvagi, pa je trebalo samo malo korigirati, što se uz malo vježbe može dosta brzo obaviti. Ipak nas to rješenje nije zadovoljavalo, pa smo nastojali postupak pojednostaviti.



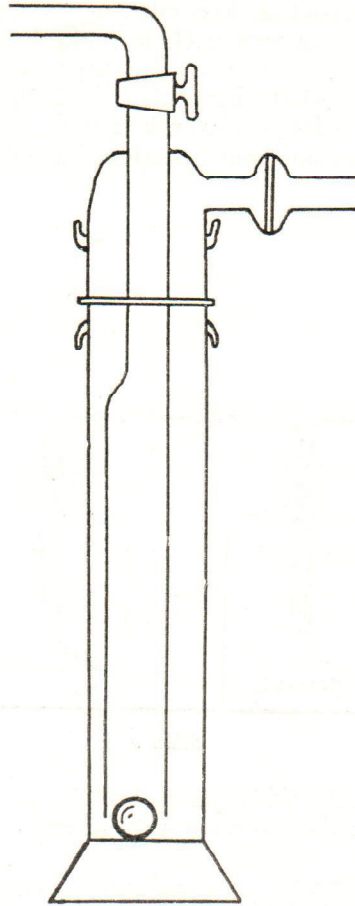
Slika 7

Odjel za industrijsku higijenu čiriško-američke osiguravajuće kompanije (3) izradio je uređaj za pripremanje baždarnih smjesa plinova i para sa zrakom, koji se sastoji od četiri potpuno jednaka spremnika od nerđajućeg čelika, svaki volumena 34,7 litre, spojena u seriju. Osim toga je svaki direktno povezan s centralnim pipcem, preko kojega se cijeli sistem evakuira (slika 7). U posebnu posudu stavi se ampula s tolikom odvagom supstancije, koja je dovoljna da se pripremi smjesa početne koncentracije u sva četiri spremnika. U toj posudi se nalazi čelična kuglica, koja se u staklenoj cijevi diže pomoću magneta. Posuda se zatvori, magnet se odmakne, i čelična kuglica padne na ampulu i smrvi je (slika 8). Posuda se priključi na centralni pipac, koji se otvori, a otvori se i ulazni pipac na posudi, tako da zrak ispere cijeli sadržaj posude u sistem. Ako je potrebno, može se posuda staviti u vruću vodu, da se pospješči isparavanja tekućine. Postupak se osniva na pretpostavci, da će nastati jednolična raspodjela para supstancije po svim spremnicima i da sistem sigurno nigdje ne propušta.

Mi smo bili malo nepovjerljivi prema tom postupku, pa smo izabrali rješenje, koje oduzima nešto više vremena, ali je pouzdanije od posljednjega, a mnogo je ekonomičnije od prvog postupka.

U jednoj posebnoj boci, najmanje istog volumena kao i ostalih pet, pripremi se baždarna smjesa, kao što je prije opisano, s koncentracijom 10 puta većom od željene.

Sada se evakuira svaka od 5 boca na 600 mm potlaka. Boca ostaje povezana izlaznim krajem na živin manometar, a kroz ulaznu cijev se pušta iz osnovne boce toliko baždarne smjese, da tlak u evakuiranoj boci poraste na $\frac{1}{10}$ atmosferskoga, što se prati na manometru (slika 9). To se isto ponovi i sa ostale 4 boce. Ulaz u osnovnu bocu je kroz cijelo vri-



Slika 8

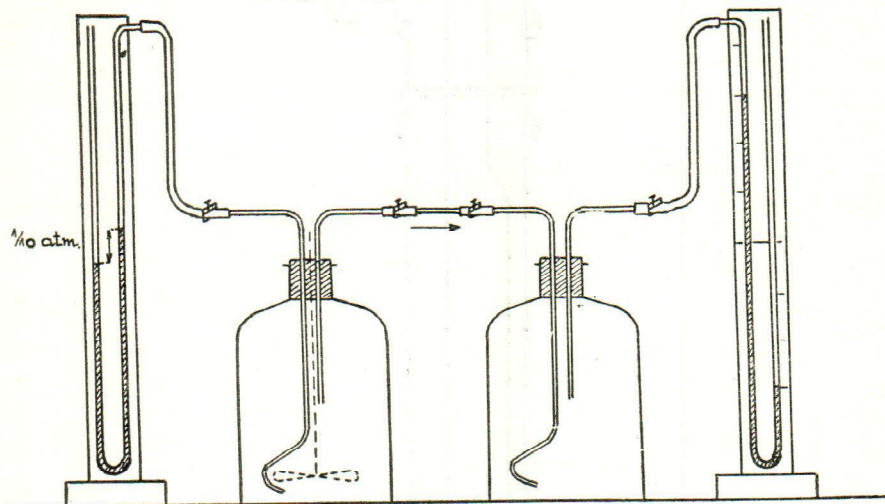
jeme zatvoren, tako da se koncentracija u boci ne mijenja, nego postepeno pada tlak. Na kraju se kontrolira pad tlaka u osnovnoj boci, kako bismo se osigurali, da za vrijeme pražnjenja boce nije došlo do propuštanja. Može se urediti i tako, da je prva boca stalno povezana na drugi živin manometar, tako da se može neprestano kontrolirati, da li pražnjenje boce teče u redu. Na taj način imamo garanciju, da se u svim

bocama nalazi doista jednaka količina supstancije. Sada pustimo u sve boce zrak velikom brzinom, da nastane dobro miješanje, i baždarne smjese su gotove. Pet boca se poveže u seriju, i uzimanje uzoraka može početi.

Pouzdanost ovog postupka provjerili smo na dva načina:

1. Pripremili smo poznatu koncentraciju CO u osnovnoj boci i načinili pet jednakih razređenja. Koncentraciju u prvoj boci i u ostalih pet kontrolirali smo tako, da smo uzeli iz svake boce uzorak u Schlöpfer-Hofmannov aparat i analizirali na sadržaj CO.

2. Pripremili smo poznatu koncentraciju CCl₄ u osnovnoj boci, načinili pet jednakih razređenja, i uzorak iz svake pojedine boce analizirali Goldman-Seegmillerovom modifikacijom metode sumporne svjetiljke (12).



Slika 9

Izabrali smo baš CO i CCl₄, jer su metode za njihovo određivanje u našem laboratoriju nekoliko puta provjerene i nađene kao vrlo pouzdane.

Ad 1. Čisti CO pripremili smo po Vaninu (13). Koncentracije u prvoj boci kao i u ostalih pet, dobivene na temelju analize u Schlöpfer-Hofmannovom aparatu, vrlo se dobro slažu s izračunanim vrijednostima (tablica 2). Koncentracije su dane u volumnim postocima.

Ad 2. U prvom nizu pokusa dokazana koncentracija bila je u svakoj boci sve niža, istim redom, kao što su razređenja bila pripremljena. Postupak je ponovljen, pa su opet dobiveni jednaki rezultati. Budući da je postojala sumnja, da stajanjem dolazi do stvaranja slojeva zbog velike razlike u specifičnoj težini između para CCl₄ i zraka kao i zbog temperaturnih razlika – a zrak u osnovnu bocu pri prenošenju alikvota baždar-

Tablica 2

Redni broj pokusa	Osnovna boca		Srednja koncentracija u 5 boca (razređenje 1 : 10)	Standardna devijacija	Koeficijent varijabilnosti
	teoretska koncentracija	dokazana koncentracija			
I	1,67	1,59	0,158	0,01	6,46%
II	1,66	1,66	0,155	0,01	6,55%

ne smjese u ostalih pet boca ne ulazi, pa prema tome nema miješanja – upotrebljena je u osnovnoj boci u idućim pokusima elektromagnetska mješalica. Rezultati su ovaj puta potpuno ispunili naša očekivanja, a prikazani su u tablici 3 (I). Za usporedbu su pripravljene i baždarne smjese u svakoj boci posebno, i to vaganjem pet ampula. Koncentracije su izražene u miligramima CCl_4 po 1 litri zraka.

Prema rezultatima, priprema baždarnih smjesa razređivanjem dala bi čak homogenije rezultate, negoli priprema svake smjese posebno. Ipak, razlika u varijabilnosti nije statistički značajna, jer je za $\nu = 4$ $F = 3,69$, a naš $F = 2,54$. Uz ovaj F trebalo bi ν biti najmanje 20, da bi se razlika mogla smatrati značajnom.

Tablica 3

	Teoretska koncentracija u 5 boca	Srednja koncentracija u 5 boca	Srednja koncentracija s obzirom na efikasnost apsorpcije CCl_4	Standardna devijacija	Koeficijent varijabilnosti
I	4,28	4,18	4,33	0,18	4,3 %
II	4,24 ($s = 0,026$)	3,99	4,16	0,28	7,02%

Varijabilnost rezultata se samo djelomično može tumačiti pogreškom analitičke metode, jer je koeficijent varijabilnosti same metode svega 0,55%, a ostali dio varijabilnosti treba pripisati griješkama pri manipulaciji.

Osim jednostavnosti, druga je prednost ove metode, što se tako mogu postići baždarne smjese s mnogo nižom koncentracijom. Kad se radi posebna odvaga za svaku bocu, donja granica koncentracije baždarne smjese uvjetovana je veličinom boce i osjetljivošću vage. Kod metode razređivanja je već samim tim što uzimamo u svaku bocu alikvot osnovne smjese, omogućeno veće razređenje, praktički 10–50 puta, a i više; to

zavisi o razlici u volumenu između boce s osnovnom smjesom i ostalih boca. Osim toga je moguće postepenim razređivanjem sniziti koncentraciju po volji. Uz ovu varijantu mogu se pripremiti praktički neograničeno velika razređenja, što je vrlo važno pri radu s otrovima niske maksimalno dopuštene koncentracije (MDK), a naročito za onečišćenje vanjske atmosfere, gdje su koncentracije, koje se mogu tolerirati, još i niže.

Literatura

1. Stead, F. N. and Taylor, G. J.: J. Ind. Hyg. and Tox. 29 (1947) 408.
2. Setterlind, A. N.: Amer. Ind. Hyg. Assoc. Quarterly 14 (1953) 113.
3. Encyclopedia of Instrumentation for Industrial Hygiene. Ann Arbor, 1956, str. 497.
4. Vouk, U. B., Ualić, F., Topolnik, Z. i Weber, O.: Arh. hig. rada 6 (1955) 29.
5. Happ, G. P., Stewart, D. W. and Brockmyre, H. F.: Amer. Ind. Hyg. Assoc. Quarterly 11 (1950) 138.
6. Topolnik, Z., Fugaš, M. i Vouk, U. B.: Arh. hig. rada 3 (1952) 201.
7. Kesić, B., Häusler, U., Purec, Lj., and Vandekar, M.: Arch. Ind. Health, 13 (1956) 602.
8. Gisclard, J. B.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15 (1943) 582.
9. McKelvey, J. M. and Hoelscher, H. E.: Anal. Chem. 29 (1957) 123.
10. Scherberger, R. F., Happ, G. P., Miller, F. A. and Fassett, D. W.: Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 19 (1958) 494.
11. Vouk, U. B. i Fugaš, M.: Arh. hig. rada 1 (1950) 168.
12. Goldman, F. H. and Seegmiller C. G.: J. Ind. Hyg. and Tox. 25 (1943) 181.
13. Vanino, L.: Präparative Chemie, I, Enke, Stuttgart 1925, str. 270.
14. Topolnik, Z.: Arhiv hig. rada 4 (1953) 236.

Summary

PREPARATION OF CALIBRATION MIXTURES OF GASES AND VAPOURS WITH AIR

In the course of our work we tried out a few static and a few dynamic systems for the preparation of known mixtures of gases and vapours with air. We had satisfactory experience with both systems.

Dynamic systems were used for long-term investigation as e. g. testing of filters of respirators and masks, as well as the exposure of experimental animals to contaminated atmosphere.

The static systems were used to calibrate indicating instruments, determine absorption efficiency of collection devices and for the evaluation of new analytical methods. The known mixture was prepared in one bottle for small samples and in a system of 5 bottles for large ones. Both methods have been described in literature. However, the following modifications were introduced by us: (1) a different system of ampoule crushing, (2) the use of an electromagnetic stirrer when a homogeneous composition of the mixture cannot be achieved by simple mixing, and (3) an easier

method of preparing five bottles with equal initial concentrations. It consisted in weighing one ampoule with a tenfold amount of substance whose mixture with air is to be prepared, instead of five ampoules with exactly the same quantities. This one ampoule serves for preparing the concentration in one bottle from which one tenth of barometric pressure is transferred into each of five evacuated bottles. This method has been checked and has given satisfactory results. In addition of being quicker and simpler, it has the advantage of facilitating the preparation of very large dilutions.

*Institute for Medical Research
(incorporating the Institute of
Industrial Hygiene)*

Received for publication 5. 6. 1959.