

VELIMIR VOUK i MIRKA FUGAŠ

NEKI PROBLEMI KEMIJSKE ANALIZE ATMOSFERE*

Raspravljeni su neki važni problemi kemijske analize atmosfere i to: 1. maksimalno dopuštene koncentracije atmosferskih onečišćenja u industriji, 2. uzimanje uzoraka atmosfere i 3. baždarenje aparatura i analitičkih metoda. Priložene su tablice maksimalno dopuštenih koncentracija prema američkim, britanskim i sovjetskim podacima.

Prvi korak u rješavanju nekog industrijsko-higijenskog problema jest kvantitativno ocjenjivanje radne okoline. Treba naći fizikalne, kemijske i biotičke faktore, koji djeluju na radnika, i odrediti njihov intenzitet. Problematika kemijske analize atmosfere vrlo je široka, i ne bismo je u cijelini mogli obuhvatiti ovim kratkim prikazom. Pokušat ćemo, da u kratkim crtama prikažemo samo probleme maksimalno dopuštenih koncentracija atmosferskih onečišćenja u industriji, uzimanje uzoraka atmosfere i baždarenje aparatura i analitičkih metoda.

1. MAKSIMALNO DOPUŠTENE KONCENTRACIJE ATMOSFERSKIH ONECISCENJA U INDUSTRIJI

Kemijska onečišćenja industrijske atmosfere možemo klasificirati prema kemijskim, fizikalnim i fiziološkim svojstvima. Kemijska je klasifikacija u većini slučajeva od male koristi. Prema fizikalnim svojstvima dijelimo atmosferska onečišćenja u dvije glavne grupe. To su 1. *plinovi i pare* i 2. *aerosoli*. O plinovima i parama ne treba da mnogo govorimo. U plinovitom stanju nalaze se supstancije, ako su ugrijane iznad kritične temperature, a pod parama razumijevamo plinsku fazu supstancije ispod kritične temperature. Aerosole dijelimo na disperzoide i kondensoide. *Disperzoidi* nastaju dijeljenjem materije, većinom mehaničkim putem, u fine čestice. Ako su čestice čvrste, disperzoide nazivamo prašnama, a disperzoide, koji se sastoje od tekućih čestica (kapljica), nazivamo kišom ili maglom, već prema veličini čestica. U našem jeziku nema razlike u nomenklaturi za aerosole, kod kojih su kapljice nastale atomizacijom tekućine (raspršivanjem), i aerosole, kod kojih su kapljice nastale kondenzacijom. U nekim stranim jezicima, na pr. u engleskom, te su razlike istaknute

* Predavanje održano na kongresu sanitarnih kemičara FNRJ u Opatiji 9.—14. svibnja 1950.

u samim nazivima. Disperzoidi, koji se sastoje od finih kapljica dispergiranih u plinovitom mediju, a nastali su raspršivanjem tekućina, nazivaju se »mists«. Kondenzoidi nastaju kondenzacijom molekularno razdijeljene materije. Ako kod toga nastaju čvrste čestice dispergirame u plinovitom mediju, nazivamo ih dimovima (na pr. kondenzacijom olovnih para nastaju sitne olovne čestice, koje se odmah prevuku slojem oksida — to su olovni dimovi — engleski »fumes«). Kondenzoide, koji se sastoje iz kapljica dispergiranih u zraku, nazivamo također maglama (engleski — »fogs«). Ta klasifikacija aerosola na kondenzoidne i disperzoidne važna je i s industrijsko-higijenskog stajališta, jer se disperzoidi obično sastoje iz većih čestica, koje su manje opasne. Dakako da ima i srednje područje, gdje se disperzoidi i kondenzoidi pokrivaju što se tiče veličine čestica.

U fiziološkom pogledu čini se najzgodnijom klasifikacija, koju su predložili Henderson i Haggard (1943). Oni dijele gasove i pare u ove četiri glavne grupe:

1. nadražljivci — nadražuju vlažne površine kože i sluznice, s kojima dolaze u doticaj. Za tu grupu otrova koncentracija je važnija od trajanja ekspozicije (primjer: alkalne prašine i magle, amonijak, klor, fosgen i t. d.);

2. zagušljivci — djeluju na organizam tako, da interferiraju s procesima oksidacije, bilo da se vežu s hemoglobinom (CO), bilo s fermentima oksidacije u tkivu (HCN), ili sprečavaju pristup kisika u organizam (inertni plinovi, dušik CO₂, metan, i t. d. — u vrlo velikim koncentracijama);

3. anestetika i narkotika — (acetileni ugljikovodici, olefinski ugljikovodici, etilni eter, alkoholi i t. d.);

4. sistemski otrovi. — U tu grupu ulazi većina kloriranih ugljikovodika, koji oštećuju neke važne organe (na pr. CC₁₄ — jetra); benzen, fenoli, a u manjoj mjeri toluen, ksilen i naftalin, koji oštećuju poglavito hematopoetski sistem; nervni otrovi (CS₂, metanol, tiofen); toksični metali (olovo, kadmiј, živa, antimон, mangan i t. d.); neki neorganski otrovi (spojevi fosfora, arsena, selena i sumpora, fluoridi).

Pored tih glavnih grupa treba spomenuti i *aerosole*, koji nisu sistemski otrovi: silicijev dioksid, azbest (uzrokuju fibrozu pluénog tkiva); inertne prašine (karborund, ugljik i t. d.), alergeni (drvo, smole, dlake i ostale organske prašine); bakterije i plijesni.

Koncentracija organskih onečišćenja iskazuje se na različite načine. U angloameričkoj literaturi uobičajilo se iskazivanje koncentracije plinova i para u dijelovima na milijun dijelova zraka — (partes per milion) — p. p. m., a koncentracije metalnih dimova i ostalih toksičnih aerosola obično se iskazuju u miligramima na kubični metar zraka. Koncentracije netoksičnih aerosola iskazuju se brojem čestica na kubični centimetar ili decimetar ili bilo koju drugu jedinicu volumena. Preračunavanje koncentracija iskazanih u p. p. m. u mg/m³ vrši se prema ovoj relaciji:

$$p. p. m. = mg/m^3 \times \frac{24.5}{\text{mol. tež.}} \quad (1)$$

Volumen od 24,5 litara uzet je zato, što se većina industrijsko-higijenskih analiza vrši kod srednje sobne temperature od 25° C. Kad je potrebna veća točnost, treba u relaciju (1) staviti namjesto 24,5 litre volumen 1 mola plina kod temperature prostorije, u kojoj se analiza vrši. Ima i posebnih tablica, koje omogućuju brzo preračunavanje p. p. m. u mg/m³ i obratno (Jacobs, 1941). Iskazivanje koncentracije u p. p. m. ima prednosti i nedostataka. Prednost se sastoji u tome, što nam dijelovi na milijun daju neposredan uvid u broj molekula onečišćenja, koje se nalazi u atmosferi, jer su volumeni proporcionalni s brojem molekula. Nedostatak izražavanja u volumnim omjerima naročito se očituje kod radova pod povиšenim ili sniženim pritiscima, jer nam onda broj p. p. m. ne daje uvid u stvarnu koncentraciju onečišćenja, nego samo u odnos između broja molekula onečišćenja i molekula zraka. To naročito dolazi u obzir kod avijatičkih problema (S. R. Speelman, 1950). U takvим slučajevima treba koncentraciju iskazivati u mg/m³.

Analitički podaci o sastavu atmosfere radnog mjesta dobivaju svoju higijensku vrijednost tek onda, kad se uporede s higijenskim standardima. Stepen djelovanja nekog otrova na organizam može biti različit. King (1949) je predložio ovu opću klasifikaciju stepena djelovanja izvanjskih faktora na organizam:

1. granica osjeta;
2. granica, kod koje dolazi do tolikih kompenzacijskih promjena u organizmu, da se one mogu mjeriti (na pr. pojačano disanje, pojačan rad srca i t. d.);
3. granica, kod koje kompenzacijski mehanizam postaje nedovoljan, i fizička je kondicija organizma znatno oslabljena;
4. granica, kod koje organizam više ne može da sam učini, što je potrebno za zaštitu ili očuvanje života;
5. granica, kod koje nastaje trajno ili privremeno oštećenje ozbiljnog karaktera, ali još ne nastupa smrt;
6. granica, kod koje je oštećenje organizma toliko, da nastupa smrt.

Drugi autori (na pr. Patty, 1948) klasificiraju koncentracije atmosferskih onečišćenja ovako:

1. koncentracija, koja se može otkriti mirisom,
2. koncentracija, koja nadražuje,
3. maksimalno dopuštena koncentracija za 8-satnu ekspoziciju u danu,
4. maksimalno dopuštena koncentracija za jednu 8-satnu ekspoziciju,
5. maksimalno dopuštena koncentracija za jednu 1-satnu ekspoziciju,
6. koncentracija opasna po život nakon 4 do 8-satne ekspozicije,

7. koncentracija opasna po život nakon 1/2 do 1-satne ekspozicije,
8. koncentracija opasna po život nakon nekoliko minuta.

Prema toj klasifikaciji industrijsko-higijenski standard treba da bude ona koncentracija, koja ne izazva fizioloških reakcija organizma uz 8-satnu ekspoziciju na dan neograničeno dugo. Po Kingovoj klasifikaciji maksimalno dopuštena koncentracija za 8-satno radno vrijeme treba da bude ispod koncentracije, kod koje kompenzacijski mehanizam organizma prestaje da radi. Na žalost je naše poznavanje djelovanja otrova na organizam čovjeka tako nepotpuno, da ne možemo ni pomisliti na svrstavanje svakog pojedinog industrijskog otrova prema Kingovoj klasifikaciji. Ideal industrijske higijene bi svakako tražio, da se onečišćenje atmosfere na radnim mjestima potpuno odstrani, no to je gotovo nemoguće postići. U većini slučajeva to bi predstavljalo toliki ekonomski teret, da ga nijedno industrijsko poduzeće ne bi moglo snositi, te se u praksi moramo zadovoljiti tme, da se koncentracija onečišćenja barem snizi ispod maksimalno dopuštenih koncentracija.

Literatura obiluje različitim podacima o maksimalno dopuštenim ili »sigurnim« koncentracijama pojedinih industrijskih otrova. Treba odmah istaknuti, da je većina tih standarda tek nagađanje, a stepen sigurnosti je vrlo nizak. Ipak su podaci o maksimalno dopuštenim koncentracijama vrlo dragocjen materijal za higijensko ocjenjivanje radne okoline, ako se ne zaboravi, da to nisu neki absolutni brojevi, koji se po točnosti mogu uporediti na pr. s eksplozivnim granicama plinskih smjesa ili s granicama zapaljivosti.

Kod utvrđivanja maksimalno dopuštenih koncentracija treba razlikovati dva faktora: *koncentraciju i trajanje ekspozicije*. To vrijedi naročito za supstancije, koje pokazuju tendenciju nagomilavanja u organizmu, kao što je na pr. olovko ili kvarc. No i kod otrova, za koje se misli, da ne dovode do kroničnih trovanja (po našem mišljenju ugljični monoksid), ne treba faktor vremena smetnuti s oka. Efekti niza slabih akutnih trovanja mogu se također sumirati i dovesti do trajnog oštećenja.

Vrijednost maksimalno dopuštenih koncentracija, koje nalazimo u literaturi, najbolje ćemo shvatiti, ako razmotrimo način, kojim se dolazi do tih podataka. U većini slučajeva osnovu za određivanje maksimalno dopuštenih koncentracija čine eksperimenti na životinjama. Životinja se izlaže djelovanju toksičke supstancije na nekoliko različitih načina: udisanjem, preko probavnog trakta, stavljanjem otrova na kožu i sluznice, injekcijom pod kožu, intravenozno, u mišice, u abdominalnu šupljinu ; t. d., a zatim se promatra djelovanje. Mijenjanjem eksperimentalnih uvjeta, na pr. doziranja ili trajanja ekspozicije, dobivaju se napokon osnovni podaci o letalnoj dozi, o koncentraciji, koja izaziva simptome, o naravi tih simptoma i uopće o području, u kojem ta supstancija djeluje toksično. Dakako da ta metoda ima mnogo nedostataka. Prije svega nikada se podaci o toksičnosti neke supstancije ne mogu bez ograničenja prenositi s

jedne vrste životinja na drugu. Taj se nedostatak može ukloniti tako, da se kod eksperimentata upotrebi nekoliko različitih vrsta životinja, i da se podaci uporede. I nakon toga još uvijek ostaje veliko pitanje, kako taj otrov djeluje na čovjeka. Drugi važan momenat, koji umanjuje vrijednost životinjskih eksperimentata, naročito što se tiče kumulativnog djelovanja niskih koncentracija, jest kratko trajanje života eksperimentalnih životinja. Da se utvrdi djelovanje neke supstancije preko respiratornog trakta, ima toliko eksperimentalnih teškoća, da su dugotrajni eksperimenti gotovo nemogući. Osim toga treba istaći, da i simptomi otrovanja variraju od vrste do vrste životinje ne samo u kvantitativnom nego i u kvalitativnom pogledu. Mnogo je lakše utvrditi letalne doze i doze, koje djeluju toksično za kratko vrijeme, nego utvrditi djelovanje malih koncentracija, koje djeluju dugo vremena.

Drugi izvor podataka o toksičnosti neke supstancije jest promatranje djelovanja na radnike u industriji. Ti su podaci dragocjeni, ali se moraju uzeti s mnogo rezerve. Vrlo je teško kontrolirati sve faktore kod životinjskih eksperimentata, a kod terenskog promatranja, gdje je objekt čovjek, to je gotovo nemoguće. Velik nedostatak podataka s terena jest to, što se vrlo rijetko koncentracija atmosferskog onečišćenja može utvrditi u isto vrijeme, kad se vrši liječnički pregled, koji daje toksikološke podatke. Zatim treba uzeti u račun preosjetljivost nekih radnika na pojedine otrove s jedne strane, a prirodnu selekciju s druge strane. Pod prirodnom selekcijom razumijevamo to, da u nekoj industriji, koja radi s toksičnim supstancijama, obično ne će ostati dulje vremena radnici, koji su naročito osjetljivi na te otrove, nego će, naprotiv, ostati radnici, koji su osjetljivi manje od prosjeka. Na taj način dolazi do opasnosti, da se neka supstancija ocijeni kao manje toksična, nego što to doista jest. Treba također uzeti u račun i neke druge faktore, koji djeluju na otpornost protiv djelovanja toksičnih supstancija, kao što je na pr. prehrana, opće zdravstveno stanje radnika, njihove higijenske navike i t. d. To sve čini terenske podatke vrlo nepouzdanima. Pravi put rješenju tog problema bila bi dugoročna, sistematska paralelna istraživanja radne okoline i zdravstvenog stanja radnika. Budući da je zadaća industrijskog higijeničara, da očuva zdravlje radnika i da ne dopusti, da do trovanja uopće dođe, on treba da najprije postavi higijenski standard, pa ma koliko on bio netočan, i da tek onda naknadnim istraživanjima nastoji da taj standard ili opravda ili promjeni, ako su detaljna istraživanja pokazala, da nije ispravan.

Treći način sakupljanja podataka o toksičnosti supstancija, naročito supstancija, koje tek prvi put dolaze u industrijsku proizvodnju, jest korelacija između animalnih eksperimentata i kemijske konstitucije. Na taj se način često dobiju dragocjeni podaci o toksičnom djelovanju nekih tvari, koje još nisu bile u industrijskoj proizvodnji, no koje su po svojoj kemijskoj konstituciji slične nekim tvarima, s kojima već imamo dovoljno iskustva.

Iz svega toga dobivamo dovoljan uvid u narav i vrijednost maksimalno dopuštenih koncentracija. Opći princip treba da bude taj, da je bolje postaviti prenisku nego previsoku maksimalno dopuštenu koncentraciju, i da postavljene standarde treba mijenjati, čim to praksa pokaže potrebnim.

Tablica 1. upoređuje maksimalno dopuštene koncentracije nekih industrijskih otrova prema američkim, britanskim i sovjetskim podacima. Ta tablica nam najbolje pokazuje kolika je nesigurnost u određivanju tih vrijednosti. Štoviše, i američki podaci, koje citiraju dva poznata autora, ne podudaraju se. Sovjetski podaci su mnogo niži nego britanski i američki. Pita se, da li treba tražiti razlog za tu razliku u većoj opreznosti sovjetskih stručnjaka ili u većoj osjetljivosti sovjetskih radnika s obzirom na drugi način života, higijenske navike, prehranu i t. d. Imajući pred očima tako velike razlike u predloženim maksimalno dopuštenim koncentracijama i netočnost podataka, Drinker (1949) predlaže, da se industrijski otrovi svrstavaju u grupe prema zonama toksičnosti i to ovako:

1. grupa: dopuštene koncentracije od 500 do 2.500 p. p. m.
Primjer: aceton, gazolin, etileter, etilni klorid, etilni alkohol.

2. grupa: dopuštene koncentracije od 100 do 500 p. p. m.
Primjer: metilni alkohol, toluol, metil-etyl-keton, triklorethan.

3. grupa: dopuštene koncentracije od 20 do 100 p. p. m.
Primjer: benzol, butanol, ugljični tetraklorid, ugljični monoksid.

4. grupa: dopuštene koncentracije od 2 do 20 p. p. m.
Primjer: sumporovodik, ugljični disulfid, tetraklorethan, klorovodik, cijamovodik.

5. grupa: dopuštene koncentracije od 0,1 do 2 p. p. m.
Primjer: klor, arsin, dimetil sulfat.

6. grupa: dopuštene koncentracije ispod 0,1 p. p. m.
Primjer: radon, toron i druge radioaktivne supstancije.

Drinker misli, da podaci o dopuštenim koncentracijama aerosola još nisu dosta potpuni, da bi se i za njih takve zone toksičnosti mogle predložiti. Treba istaći, da zone toksičnosti služe u prvom redu klasifikaciji industrijskih otrova i povećavaju preglednost, i da ne mogu potpuno zamjeniti tablice maksimalno dopuštenih koncentracija. Zone su dosta široke, i bilo bi nepravilno, da se nekritično dopušta gornja granica zone za neku supstanciju, kojoj se maksimalno dopuštena koncentracija nalazi na donjoj granici. Kod klasifikacije u zone treba paziti na to, da se otrovi, kojima su maksimalno dopuštene koncentracije na granici zona, uvijek smjeste u toksičniju zonu.

U nekim naročitim slučajevima radnici su izloženi kratko vrijeme visokim koncentracijama otrova. U takvim slučajevima treba povećati oprez, jer se pravilo, da dvostruko manje trajanje ekspozicije dopušta dvaput veću koncentraciju, rijetko smije primijeniti. Takvi se problemi, osim u slučaju nesreća, javljaju u novije vrijeme u vezi s problemima avijacije, ratne mornarice (podmornice) i željezničkog transporta. Kolike su teškoće s obzirom na postavljanje krivulje

»koncentracija — vrijeme« i korelacije produkta $c \cdot t = k$, koji je poznat iz kemijske bojnih otrova, s fiziološkim djelovanjem industrijskih otrova, vidi se lijepo iz radnje B. G. Kinga (1949), koji tretira pitanje podnošljivosti različitih koncentracija ugljičnog tetraklorida, metilbromida i ugljičnog dioksida, koji služe kao sredstvo za gašenje vatre u avijaciji.

U vezi s Drinkerovim principima svrstali smo otrove iz tablice 1. u zone toksičnosti (tablica 2).

Budući da analiza industrijske atmosfere ima da služi u prvom redu higijenskoj ocjeni radnih mјesta, to su zahtjevi, koji se stavljuju s obzirom na točnost analitičke metodi, nešto drugačiji nego u običnoj kemijskoj praksi. Jednostavnost i lako izvođenje analize na terenu jest prvi uvjet, koji treba da zadovolji uspješna analitička metoda. Točnost dolazi tek u drugom redu. Obično se smatra, da je točnost od $\pm 10\%$, a kojiput i 20% dovoljna za higijenske analize, jer su i varijacije samih koncentracija onečišćenja često tolike, da bi veća točnost bila bez svrhe. Kod određivanja prosječne eksposicije treba dakako obratiti veću pažnju na točnost rada. Mi kao kemici, treba, dakako, da težimo za što većom točnošću analitičkih metoda, ali kod higijenskih problema treba da u prvom redu obratimo pažnju na jednostavnost metodi. Bolje je i približno određivanje koncentracije industrijskih otrova, nego nikakvo. Kod naučne obrade pojedinih problema industrijske higijene zahtjevi na točnost metode rada treba da budu mnogo veći, ali i to zavisi od naravi samog problema.

Analiza industrijske atmosfere treba također da služi i za utvrđivanje eksplozivnih smjesa plinova, para i prašine. Eksplozivne koncentracije su znatno više od graničnih toksičnih koncentracija. Gotovo svi gasovi u tom području koncentracija djeluju anestetski ili kao zagušljivci. Tablica 3. daje podatke o nekim eksplozivnim koncentracijama. Podaci su uzeti prema Silvermanu (1947). Detaljni podaci o tom problemu nalaze se u prikazu G. E. Jonesa (1948).

2. UZIMANJE UZORAKA

Američki standard za dopuštenu koncentraciju sumporovodika (1941) daje ove smjernice za uzimanje uzoraka atmosfere:

»4.1 Uzorke treba uzeti svagdje, gdje se zna ili sumnja, da postoji izvor sumporovodika.

4.2 Uzorke treba uzeti u zoni disanja eksponiranih radnika. Treba naročito uzeti u obzir radna mјesta, koja se nalaze najbliže izvoru onečišćenja, kao i ona, koja se nalaze u struji zraka, koja donosi plin.

4.3 Uzorke treba uzimati u dosta malim vremenskim razmacima, tako da se pokažu sve promjene koncentracije.

4.4 Ako se upotrebljava automatski aparat za registraciju koncentracije, treba ga ostaviti u pogonu za cijelog radnog vremena.

4.5 Uzorke treba uzeti u dovoljnom broju, da se izbjegne bilo kakva sumnja u ispravnost rezultata.«

Te smjernice možemo primijeniti i na sva druga atmosferska onečišćenja.

Uzorke za analizu industrijske atmosfere možemo podijeliti u dvije glavne grupe prema vremenu, koje je potrebno da se uzme uzorak. Razlikujemo *trenutačne* i *kontinuirane* ili integrirane uzorke. Uzimanje trenutačnih uzoraka treba da bude izvršeno u roku od nekoliko minuta, a najviše pola sata. Kontinuirani ili integrirani uzorci uzimaju se za čitavog radnog vremena ili bilo kojega drugog većeg vremenskog perioda. Obje vrste uzoraka imaju i prednosti i nedostatka. Trenutačni uzorci pokazuju momentanu koncentraciju onečišćenja i na taj način otkrivaju eventualne cikličke promjene koncentracije i indiciraju izvor (mjesto) postanka onečišćenja. Ako se uzmu u dovoljnom broju, onda je njihov prosjek približno jednak kontinuiranom uzorku.

Trenutačni uzorci atmosfere uzimaju se obično u t. zv. aspiratorima. To su cilindrične posude, koje su s obje strane zatvorene staklenim pipcima. Uzorak se uzima na taj način, da se aspirator evakuira i na mjestu uzimanja uzorka otvori. Veličina aspiratora je različita, no zbog teškoće prijenosa njihov volumen iznosi najviše do jedne litre. To je jedan od nedostataka metode trenutačnih uzoraka, jer uzorak od jedne litre često nije dovoljan, da se provede kemijska analiza. Kod vrlo malih dopuštenih koncentracija, na pr. živinih para, uzorak treba da iznosi i do 30 litara, da bi se kvantitativna analiza mogla izvršiti.

Trenutačni uzorci imaju veliku prednost, što se mogu uzeti vrlo jednostavnim sredstvima, na pr. u običnim staklenim bocama s ubrušenim čepom. Postupak je ovaj (*Haldane i Graham, 1935*):

Treba uzeti po mogućnosti nove boce s dobro ubrušenim čepom. Čep treba namazati vazelinom ili kojom drugom mineralnom masti za mazanje pipaca. Pošto je uzet uzorak, treba čep u grlu boce tako dugo okretati, dok se ne odstrane svi kanali u masnom sloju, kroz koje bi mogao proći zrak. Čep boce treba dobro zavezati, naročito onda, ako se uzorci uzimaju u velikoj dubini (na pr. u rudnicima), gdje je pritisak zraka veći nego na površini. Ako vezanje čepova nije propisno izvršeno, može se dogoditi, da čepovi budu izbačeni iz boce nakon izlaska na površinu.

Boce za hvatanje uzoraka treba da budu čiste i suhe. Ako su nove, treba prije pranja dobro označiti, koji čep pripada kojoj boći, da se čepovi ne pomiješaju. Boce treba oprati razrijedenom sumpornom kiselinom, očistiti kefom i oprati destiliranom vodom, a zatim osušiti. Alkohol, eter i t. d. ne valja upotrebljavati za sušenje, jer se na taj način može učiniti znatna pogreška. Ako su boce mokre ili prljave, može se u uzorku znatno povećati količina ugljičnog

dioksida, i smanjiti količina kisika zbog djelovanja bakterija. Ako je, naprotiv, boca vlažna i čista, ugljični dioksid u uzorku može polako nestajati. Ima i primjera, da je u čistoj i vlažnoj boci u roku od 13 dana nakon uzimanja uzorka potpuno nestao sav ugljični dioksid (0,03%).

Uzorak se uzima na ovaj način: u bocu se stavi jedan kraj gumene cijevi otprilike 1—1,5 m duge, a drugi kraj cijevi se stavi u usta. Zatim se dubokim udahom siše zrak kroz bocu. Nakon toga se gumena cijev izvadi iz usta, stisne i tek onda se izdahne i to po mogućnosti s glavom okrenutom od boce i gumene cijevi. Ako je sadržaj boce 2 litre, treba taj postupak ponoviti oko 10 puta. Na taj se način boca potpuno ispere zrakom, koji želimo analizirati. Treba uvijek nastojati, da se kroz bocu provuče najmanje ona količina zraka, koja odgovara desetorostrukom sadržaju boce. Dakako da je još zgodnije, da se upotrebi kakav mehanički uređaj za pumpanje, koji usisava zrak kroz gumenu cijev, a ispušta ga na drugom kraju u atmosferu. Tako uzeti uzorci analiziraju se u laboratoriju.

Kontinuirani uzorci imaju veliku prednost pred trenutačnim uzorcima zato, što bolje prikazuju ekspoziciju radnika, a osim toga ne stavlaju naročitih zahtjeva na točnost analitičke metode, jer uvijek možemo uzeti dovoljnu količinu atmosfere. Glavni im je nedostatak u tome, što ne otkrivaju promjene koncentracije onečišćenja na radnom mjestu. Te promjene koncentracije često su upravo karakteristične za proizvodni proces. U takvima slučajevima radnik je često kraće ili dulje vrijeme izložen koncentracijama otrova, koje znatno prelaze maksimalno dopuštene koncentracije. Kod ispravne ocjene radnog mjesa treba mogućnost kratke ekspozicije visokim koncentracijama naročito uzeti u obzir, jer, kako smo i prije spomenuli, maksimalno dopuštena koncentracija nije uvijek obrnuto proporcionalna s trajanjem ekspozicije. Način uzimanja kontinuiranih uzoraka, vrsta ispiralica i apsorpcijskih tekućina i t. d. ovisi o vrsti onečišćenja i naravi samog problema, tako da se o njima može govoriti samo u vezi s pojedinim analitičkim metodama.

Ako je poznata granična točnost analitičke metode (t. j. najmanja količina onečišćenja, koje se može točno odrediti), onda se volumen uzorka može izračunati iz ove relacije:

$$V = \frac{a}{MDK} \times \frac{v}{M} \times 10^3, \quad (2)$$

gdje je

V volumen uzorka u litrama,

a najmanja količina onečišćenja, koja se može odrediti (u mg),

MDK maksimalno dopuštena koncentracija izražena p. p. m.,

v molarni volumen zraka kod temperature prostorije,

M molekularna težina onečišćenja.

3. BAŽDARENJE ANALITICKIH METODA I APARATURA

Jedan od osnovnih principa analize atmosferskih onečišćenja jest taj, da analitičar ne smije upotrebiti nijednu metodu ili aparaturu, dok se sam nije uvjerio i stekao iskustvo, da ta metoda daje ispravne rezultate. Problem baždarenja je u slučaju analize atmosferskih onečišćenja mnogo složeniji nego u drugim granama analitičke kemije. Treba prije svega u laboratoriju pripraviti uzorke s poznatom koncentracijom otrova. Za pripremanje takvih plinskih smjesa postoje uglavnom dvije metode.

Statička metoda sastoji se u tom, da se spremnik poznatog volumena evakuira, a zatim unese poznata količina otrova, i na kraju pusti, da zrak uđe u spremnik i da se pritisak izjednači s izvanjskim pritiskom. Kod toga je bitno, da miješanje u spremniku bude dobro izvedeno. Ta je metoda u principu vrlo jednostavna, ali zahtijeva spremnike velikog volumena. Koncentracije atmosferskih onečišćenja, koje nalazimo u industriji, redovno su vrlo malene, pa volumen jednog uzorka često treba da iznosi i nekoliko litara, a koji puta i nekoliko desetaka litara. Ako spremnik nije dosta velik, uzimanje uzorka će brzo smanjiti pritisak u spremniku, i na taj način poremetiti dalje uzimanje uzorka. Spremnici, koji se upotrebljavaju za pripremanje smjesa plinova i para poznate koncentracije za baždarenje industrijsko-higijenskih analitičkih metoda, zapremaju po nekoliko kubičnih metara (oko 10 m^3). Takve komore su vrlo skupe, i rijetko koji laboratorij može da ih sagradi.

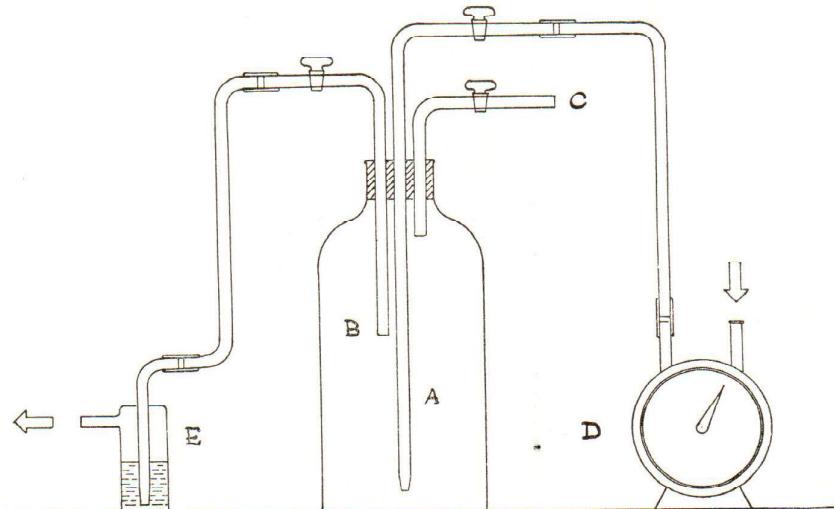
Dinamička metoda se sastoji u tom, da plin ili pare otrova, koji analiziramo, ubacujemo određenom brzinom u struju zraka, kojemu brzinu strujanja također poznajemo. Takvo razrjeđivanje može se vršiti u jedan ili više stepena, već prema tome, kolike koncentracije želimo postići. Aparature za pripremanje plinskih smjesa dinamičkom metodom mnogo su složenije, nego aparature za statičku metodu, troše mnogo materijala i zahtijevaju velik broj kontrolnih instrumenata (rotometara, plinskih satova, diferencijalnih manometara) i, što je najvažnije, iskusnog eksperimentatora.

Vrlo zgodnu metodu za pripremanje plinskih smjesa opisali su F. M. Stead i G. J. Taylor (1947). To je zapravo modifikacija statičke metode, a sastoji se u tom, da se za vrijeme uzimanja uzorka pušta u spremnik svježi zrak. Na taj se način koncentracija plinske smjese stalno smanjuje prema jednadžbi:

$$c_n = c_0 \cdot e^{-n} \quad (3)$$

gdje je c_0 početna koncentracija onečišćenja, n broj izmjena u spremniku, t. j. količina svježeg zraka, koja je ušla u spremnik, podijeljena s volumenom spremnika, a c_n je koncentracija nakon n izmjena. Jednadžba (3) se upotrebljava i kod mjerjenja efikasnosti ventilacijskih uređaja u stambenim ili tvorničkim prostorijama spomoću plinskih indikatora. Jednadžba (3) vrijedi samo onda, ako

je miješanje svježeg zraka sa sadržajem spremnika dobro, a to ovisi o brzini ulaska svježeg zraka u spremnik (ako nema naročitih uređaja za miješanje). Prema iskustvu naprijed spomenutih autora brzina ulaska svježeg zraka treba da bude najmanje 4 l/min, ako je volumen boce 10—15 litara. Skica aparature prikazana je na slici 1.: svježi zrak ulazi u bocu kroz cijev A, a uzorci se uzimaju kroz cijev B. Ako je brzina od 4 l/min, koja treba, da miješanje u boci

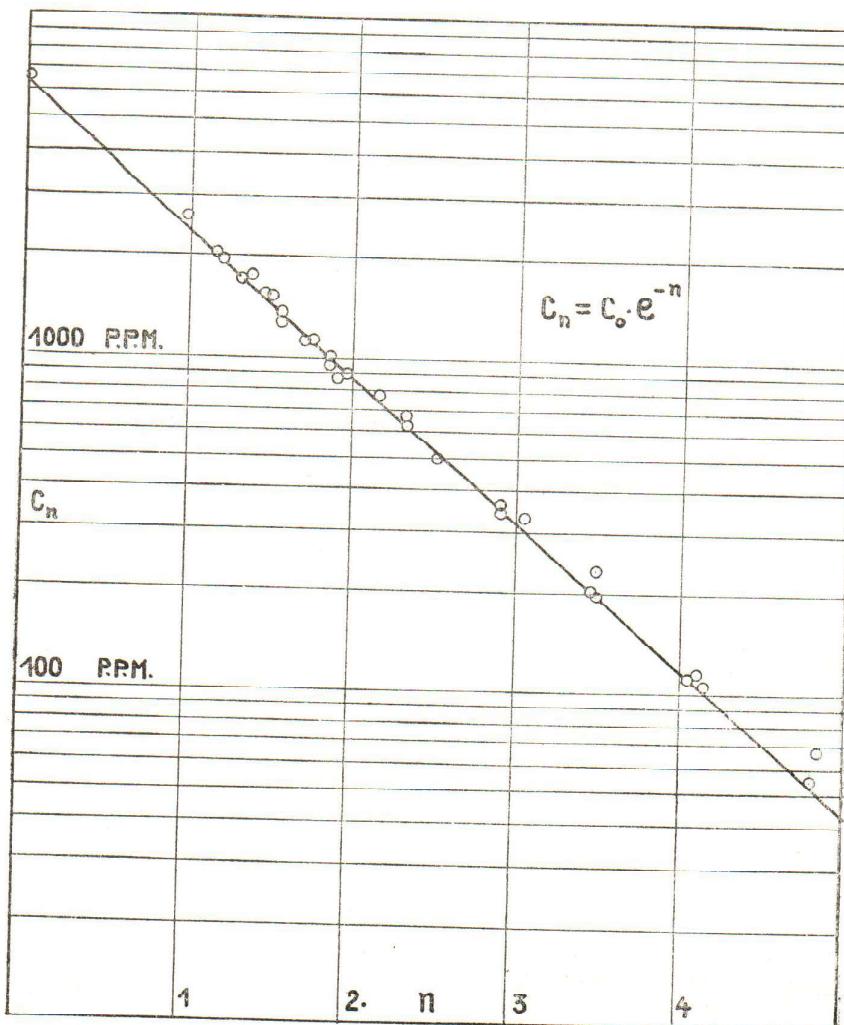


Sl. 1 — Aparatura za priredivanje smjese plinova i para za baždarenje.
D — plinski sat, E — ispiralica

bude dobro, prevelika za uzimanje uzorka (a to je gotovo redovno, ako se uzimaju kontinuirani uzorci, t. j. ako se onečišćenje direktno apsorbira u ispiralici, koja je priključena na cijev B), onda treba postupiti ovako: cijev B se priključi direktno na pumpu, i kroz spremnik tako dugo provodi svježi zrak, dok se ne postigne tražena koncentracija. Nakon toga se na cijev B priključi apsorpcijski uređaj za hvatanje uzorka, i uzorci se uzmu manjom brzinom (na pr. 0.5 l/min).

Tablica 4. prikazuje naša iskustva u pripremanju plinskih smjesa tom metodom. Analizirali smo smjese ugljičnog monoksida i zraka poznatom jod-pentoksid metodom. Uzorci su uzeti velikom brzinom strujanja u aspirator, i iz aspiratora preneseni u aparat za analizu. Sama analiza se vrši tako, da se ugljični monoksid prevodi preko jod-pentoksidu kod povišene temperature, a izlučena ekvivalentna količina joda titrira se s natrijevim tiosulfatom. Ta metoda je detaljno opisana na pr. u *Jacobsovoj knjizi* (1941). Tablica

4. pokazuje, da se izračunane koncentracije vrlo dobro slažu s nađenim koncentracijama, i da relativna pogreška, u širokom području koncentracija od 6000—50 p. p. m., rijetko kada prelazi 10%, a u prosjeku je ispod 5.5%. Rezultati iz tablice 4 prikazani su također i na slici 2. Izvučena krivulja prikazuje teorijske vrijednosti izračunate iz jednadžbe (3). Nadene vrijednosti obilježene su kružićima.



S1. 2 — Baždarna krivulja za ugljični monoksid

Tablica 5 prikazuje rezultate analize smjesa sumpornog dioksida, koje su također bile pripravljene prema naprijed opisanoj metodi. Ti su rezultati mnogo slabiji. Srednja relativna pogreška je oko 40%. Tu veću relativnu pogrešku treba s jedne strane pripisati tome, što je samo područje koncentracija bilo mnogo niže, teapsolutna pogreška analitičke metode, koja u svim područjima koncentracija ostaje približno ista, dolazi više do izražaja, a s druge strane nedovoljnom miješanju u spremniku. Budući da je gustoća sumpornog dioksida znatno veća od gustoće zraka (oko 2,3×), to je i miješanje kod istih brzina strujanja mnogo slabije. Da bi se miješanje pojačalo, povećali smo brzinu uvođenja zraka na više od 10 l na minutu (uzorci su i dalje uzimani brzinom 1 l/min.), no i uzato su rezultati analize davali uvijek niže koncentracije od izračunanih. Analiza uzorka je provedena na taj način, da su uzorci atmosfere provođeni kroz 2 n NaOH, a apsorbirani SO₂ titriran s otopinom joda. Kod tog načina uzimanja uzorka brzina prosišavanja kroz ispiralice treba da bude manja od 1 l/min. Sumnjaljivo se, da preniseke koncentracije nalazimo zato, što su ulazna i izlazna cijev u spremniku preblizu, tako da svježi zrak, koji ulazi kroz cijev A (vidi sl. 1), ulazi bez dovoljnog miješanja sa sadržajem boce u cijev B, na koju je priključena ispiralica s natrijevom lužinom. Da bi se tome izbjeglo, modificirali smo aparaturu tako, da smo u grlo boce uveli treću cijev C, koja je dosta daleko od ulazne cijevi. Kroz tu smo cijev uvodili svježi zrak u vrijeme uzimanja uzorka, a uzorak smo uzimali kao i prije kroz cijev B. Ta modifikacija je samo donekle popravila rezultate. U toku su dalji eksperimenti, da se nađe uzrok tim relativno velikim greškama. Uza sve te nedostatke možemo taj način baždarenja analitičkih metoda i aparatura preporučiti, jer u svakom slučaju daje rezultate ispravnog reda veličine, a točnost je za higijenske svrhe dovoljna.

Institut za higijenu rada,
Zagreb.

LITERATURA

- American Standard: Allowable concentration of hydrogen sulfide (Z. 37. 1 — 1941).
- Drinker, Ph. i Cook, W. A. (1949): Maximum allowable concentrations of atmospheric impurities, J. Ind. Hyg. and Tox. 31 (1949) 51.
- Haldane, J. S. i Graham, J. I. (1935): Methods of Air Analysis, Ch. Griffith and Co. London, str. 2.
- Henderson, Y. i Haggard, H. W. (1943): Noxious gases, 2nd Ed., Reinhold Publ. Co., New York.
- Jacobs, M. B. (1941): The analytical chemistry of industrial poisons, hazards and solvents, Interscience Publishers, New York.
- Jones, G. W. (1948): Fire and explosion hazards of combustible gases and vapors (Patty, Industrial hygiene and toxicology, Vol. 1. Chapter 13.).

- King, B. G. (1949 a): Accident prevention research, Pub. Health Rep., **64**, (1949) 373 (No. 12).
- King, B. G. (1949 b): High concentration — short time exposures and toxicity, J. Ind. Hyg. and Tox. **31** (1949) 365.
- Patty, F. A. (1948): Industrial Hygiene and toxicology, Vol. 1. Interscience Publishers, New York.
- Silson, J. E. (1949): The significance of maximum allowable concentrations, N. Y. State Dept. of Labor — Monthly Review (Div. of Ind. Hyg.) **28**. February 1949.
- Silverman, L. (1947): Industrial air sampling and analysis, Industrial Hygiene Foundation, Pittsburgh (13) P. A., Chemistry and toxicology series, Bul. No. 1.
- Speelman, S. R. (1950): Toxic gases and aviation, Archives Ind. Hyg. and Occup. Med. **1** (1950) 248.
- Stead, F. M. i Taylor, G. J. (1947): Calibration of field equipment from air vapor mixtures in a five gallon bottle, J. Ind. Hyg. and Tox. **29** (1947) 408.

S U M M A R Y

SOME PROBLEMS OF INDUSTRIAL AIR ANALYSIS*

Some important problems of industrial air analysis are discussed, viz.: 1. maximal allowable concentrations, 2. sampling procedures and 3. calibration of instruments and analytical methods. Tables comparing American, British and Soviet M.A.C.-s are enclosed.

Institute of Industrial Hygiene,
Zagreb

* Lecture delivered at the Congress of Sanitary Chemists of F.P.R. Yugoslavia, Opatija, May, 9—14, 1950.

TABLICA 1

Maksimalno dopuštene koncentracije atmosferskih onečišćenja

ONEČIŠĆENJE	Američki podaci (1)		Američki podaci (2)		Britanski podaci (3)		Sovjetski podaci (4)	
	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.
Acetaldehid			400	200	360	200		
Acetilklorid					3,4	1		
Aceton	480— 2400	200— 1000	1000	500	970	400	300	130
Akrilonitril (vinil-cijanid)	43	20	50	20				
Akrolein	2	1	1	0,5	12	5	2	1
Alifatski acetati		400						
Amil-acetat			1000	200	545	100	100	20
iso-Amil-alkohol	202	56	400	100				
Amonijak	70	100	50	100	60	85	20	30
Anilin	20	5	20	5	39	10	5	1,5
Arsen i arsenik	0,15— 0,5		0,1				0,3	
Arsin	3	1	2	1	1,6	0,5		0,1
Azbest			175	čestica/cm ³				
Barijev peroksid	0,5		0,5					
Benzidin							1	
Benzil-klorid					25	5		
Benzin			1000	500	900	250	300	
Benzen	300	100	200	100	163	50	100	30
Brom	6	1	5	1	3,3	0,5		
1,3-Butadien	600	200	10000	5000				
2-Butanon	600	200	500	200				
n-Butil-celosolv			1000	200				
n-Butil-acetat			1000	200			200	40
n-Butil-alkohol	600	200	200	50			200	70

ONEČIŠĆENJE	Američki podaci (1)		Američki podaci (2)		Britanski podaci (3)		Sovjetski podaci (4)	
	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.
Celosolv	1840	500	1000	200				
Cikloheksan	520— 32000	150— 9300	1000	400				
Cikloheksanol	300	75	400	100				
Cikloheksanon	200	50	400	100				
Ciklohekseen			400	1000				
Cijanovodik	20	20	20	20	11	10	0,3	0,3
Cinkov oksid	15		15				5	
1,1-Diklor-etan			400	100			50	12
1,2-Diklor-etan			400	100			50	12
Diklorbenzen	450	75	500	75	153	25		
Smjesa izomernih Diklor-etyl-etera	90	15	100	15				
Dimetil-anilin	25	5	25	5				
Dimetil-sulfat			5	1				
Dim kod svarivanja neželjeznih metala			30					
Dinitrobenzen Smjesa izomernih							2	
Dinitrofenola					1			
Dinitro-klorbenzen							1	
Dinitrotoluen	1,5		1,5				2	
Dioksan	3600	1000	2000	500				
Duhanska prašina							3	
Etil-benzen	4300	1000	1000	200				
Etil-bromid	7600	1700	2000	400				
Smjesa izomernih Etilen-diklorida	400	100	400	100	41	10		
Etil-jodid	9600	1500						

ONEČIŠĆENJE	Američki podaci (1)		Američki podaci (2)		Britanski podaci (3)		Sovjetski podaci (4)	
	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.
Etil-klorid	180— 52000	70— 20000	10000	5000	5400	2000		
Etil-silikat	4300	500	2000	100				
Etilen-klorhidrin			25	10	17	5		
Etilen-oksid	450	250	200	100	18	10	1	0,6
Etil-acetat			1000	400			200	60
Etil-alkohol (Etanol)	470 1880	250— 1000	2000	1000	965	500	1000	530
Etil-eter	1200	400	2000	500	1550	500	300	100
Fluorovodik	2,5	3	2	3	1,7	2	1	1
Formaldehid	25	20	10	10	12,5	10	5	4
Fosgen	4	1	5	1	2,1	0,5	0,5	0,1
Fosfin	3	2	1	1				
Fosforni triklorid	4	0,7	4	0,5				
Gazolin		1000	2000	500				
Heksan			4000	1000				
Heptan			2000	500				
Inertna prašina	1750 čestica/cm ³							
iso-Foron			100	25				
Jod			1	0,1				
Klor	3	1	10	5	3	1	1	0,3
Kadmij	0,1		0,1					
Karborund		525—3500	čestica/cm ³					
Smjesa izomernih Klordinenila	1		1					
Klor-dinitro-benzen					8,5	1		
2,4-Klor-naftalin	1—5							
2-Klor-butadien (Kloropren)			100	25				

ONEČIŠĆENJE	Američki podaci (1)		Američki podaci (2)		Britanski podaci (3)		Sovjetski podaci (4)	
	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.
Klor-benzen	350	75	400	75				
Klor-etilen	13000	5000						
Kloroform	490	100	500	100	250	50		
1-Klor-1-nitro-propan			100	20				
Klorovodik	15	10	10	10	15	10	10	7
Ksilen	870	200	500	200	222	50	100	23
Kromati i bikromati	0,1				0,1		0,1	
Magla kromne kiseline	0,1		0,1				0,1	
Magnezijev oksid	15							
Mangan	6		6				0,3	
Mesitol-oksid			200	50				
Metil-acetat			200	100			100	33
Metil-bromid	120	30	50	20	80	20		
Metil-butanon			500	200				
Metil-cikloheksanol			500	100				
Metil-cikloheksan	300	75	4000	1000				
Metil-cikloheksanon	230	50	500	100				
Metil-celosolv	80	25	1000	100				
Metil-celosolv-acetat			500	100				
Metil-formijat	3800	1500						
Metil-jodid,	180— 300	30— 53						
Metil-isobutanon			500	200				
Metil-klorid	1000	500	400	200	210	100		
Metil-alkohol	260	200	200	200	258	200	50	40
Nitrotoluen i Naftil-amini	25	5	25	5			1	
Nikotin	5—30							

ONEČIŠĆENJE	Američki podaci (1)		Američki podaci (2)		Britanski podaci (3)		Sovjetski podaci (4)	
	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.
Nitrobenzol	25	5	25	5	5,2	1	5	2
Nitro-etan			500	200				
Nitroglycerin	100— 400	10— 40						
Nitrozni plinovi (Dušikovi oksidi)		40	100	25	19	10	5	
Octena kiselina			25	10	50	20		
Olovo	0,15		0,15		0,15		0,01	
Ozon	2	1	2	1				
Pentaklor-etan	20	2						
Pentaklor-naftalin			0,5					
Pentan			10000	5000				
Pantan			1000	400				
Perkloretilen					1400	200		
Petrolejska nafta	1000		2000	500			300	
Propil-acetat			1000	200			200	50
iso-Propil-eter			2000	500				
iso-Propil-alkohol			1000	400				
Selenovodik			0,2	0,1				
SiO₂			175 čestica/cm ³					
Stibin			5	1				
Stiren (monomer)			1000	400	217	50		
Sumporni dioksid	26	10	25	10	26	10	20—40	8—15
Sumporna kiselina			5				3	
Sumporni klorid			5	1	28	5		
Sumporovodik	28	20	20	20	28	20	10	7
Terpentin		200	500	100			300	
Tetraklor-etan	70	10	50	10	70	10		

ONEČIŠĆENJE	Američki podaci (1)		Američki podaci (2)		Britanski podaci (3)		Sovjetski podaci (4)	
	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.
Tetraklor-etilen	1360	200	1000	200				
Tetril	1,5		1,5					
Toluidin			20	5			5	1,2
Toluen	750	200	500	200	384	100	100	27
Triklor-etilen	1070	200	1000	200	2200	400	50	94
Triklor-naftalin			5		1			
Trinitrotoluen	1,5		1,5		2		2	
Ugljični dioksid	9000	5000	10000	5000	9220	5000		
Ugljični disulfid	60	20	50	20	32	10	10	3
Ugljični monoksid	115	100	100	100	59	50	20—40	18—30
Ugljični tetraklorid	630	100	500	100	322	50	50	8
Vinil-klorid	1290	500	1000	1000				
Živa	0,1		0,1		0,1		0,01	

(1) Patty (1948) — Autor navodi MDK u p.p.m. MDK u mg/m³ izračunati su iz p.p.m. i rezultati zaokruženi na najbliži dovoljno točan okrugli broj.

(2) Silverman (1947).

(3) Toxic concentrations of various gases, dusts, fumes and metals in the atmosphere (I. C. I. Industrial Products and Health Research Committee).

(4) Letavet, A. A. (1949) — Autor navodi MDK u mg/l. Podatke u tablici izračunali smo s pomoću Jacobsovih tablica i rezultate zaokružili na najbliži dovoljno točan okrugli broj.

TABLICA 2
ZONE TOKSIČNOSTI NEKIH INDUSTRIJSKIH OTROVA

1. Dopuštene koncentracije: 500—2500 p.p.m.

Aceton	Etil-klorid	Klor-etilen
Benzin	Etil-jodid	Pentan
1,3-Butadien	Gazolin	Petrolejska nafta
Dioksan	Heptan	iso-Propil-eter
Etil-alkohol (Etanol)	Heksan	Vinil-klorid
Etil-eter	Metil-formijat	Ugljični dioksid
Etil-bromid	Metil-cikloheksan	

2. Dopuštene koncentracije: 100—500 p.p.m.

Acetaldehid	Etil-benzen	Perklor-eten
Alifatski acetati	Ksilcn	iso-Propil-alkohol
2-Butanon	Metil-butanon	Stiren (monomer)
Butil-Celosolv	Metil-klorid	Terpentin
n-Butil-alkohol	Metil-iso-butanon	Tetraklor-eten
Celosolv	Metanol	Toluen
Cikloheksan	Nitro-etan	Triklor-eten
Cikloheksen	Pentanon	

3. Dopuštene koncentracije: 20—100 p.p.m.

Amonijak	Etilen-dioksid	Metil-celosolv
iso-Amil-alkohol	Etilen-oksid	Metil-celosolv-acetat
Benzen	iso-Foron	Metil-cikloheksanol
Cikloheksanol	Kloroform	Metil-cikloheksanon
Cikloheksan	Klor-benzol	Metil-jodid
1,1-Diklorethan	Mesitil-oksid	Nitroglycerin
1,2-Diklorethan	Metil-acetat	Ugljični monoksid
Diklor-benzen	Metil-bromid	Ugljični tetraklorid

4. Dopuštene koncentracije: 2—20 p.p.m.

Akrilonitril	Formaldehid	Octena kiselina
Anilin	2-Klor-butadien	Sumporni dioksid
Benzil-klorid	1-Klor-1-nitro-propan	Sumporovodik
Cijanovodik	Klorovodik	Tetraklor-etan
Diklor-etyl-eter	Nitrotoluen	Toluđdin
Dimetil-anilin	Nitrobenzen	Ugljični disulfid
Etilen-klorhidrin	Nitrozni plinovi	

5. Dopuštene koncentracije: 0,1—2 p.p.m.

Acetil-klorid	Fosgen	Klor-dinitro-benzen
Akrolein	Fosfin	Ozon
Arsin	Fosforni triklorid	Pentaklor-etan
Brom	Jod	Stibin
Dimetil-sulfat	Klor	Sumporni klorid
Fluorovodik	Klor-difenil	

6. Dopuštene koncentracije: ispod 0,1 p.p.m.

Selenovodik
Radioaktivni plinovi

TABLICA 3

EKSPLOZIVNE KONCENTRACIJE NEKIH PLINOVA, PARA I PRAŠINA

[Prema L. Silvermanu — (1947)]

Naziv plina ili pare	Donja granica volumni %	Naziv plina ili pare	Donja granica volumni %
Acetaldehid	4,0	Etilen-oksid	3,0
Aceton	2,55	Furfural (125° C)	2,1
Acetilen	2,5	Gasolin	1,3
Akrilonitril	3,1	Metan	5,3
Amonijak	16,0	Metil-acetat	4,1
Benzen	1,5	Metil-alkohol	6,0
Benzin	1,1	Metil-bromid	13,5
Plin visoke peći	35,0	Metil-klorid	8,2
n-Butan	1,6	Metil-cikloheksan	1,15
iso-Butan	1,9	Metil-etyl-keton	1,81
n-Butil-acetat	1,7	Metil-formijat	5,0
Cikloheksan	1,31	Rasvjetni plin	4,8
1,1-Diklor-etilen	5,6	Pantan	1,45
1,2-Diklor-etilen	9,7	Propan	2,37
Etan	3,2	Propil-acetat	2,0
Etil-acetat	2,2	Piridin (70° C)	1,8
Etil-alkohol	4,0	Stiren	1,1
Etil-bromid	6,75	Toluen	1,27
Etil-klorid	3,7	Vinil-klorid	4
Etil-eter	1,85	Ugljični disulfid	1,0
Etil-formijat	3,5	Ugljični monoksid	12,5
Etil-nitrit	3,0	Vodeni plin	9,0
Etilen	2,75	Vodik	4,1
Etilen-diklorid	6,2		

Prašine	Donja granica g/m ³
Ugljena prašina	(32—80)
Aluminij	40—50
Magnezijum	20—50
Cink	100
Fenolna smola	25

TABLICA 4

ANALIZA SMJESA UGLJIČNOG MONOKSIDA I ZRAKA

Redni broj uzorka	Broj izmjene (n)	Izračunata koncentracija p. p. m.	Nađena koncentracija p. p. m.	Relativna pogreška %
1	0,00	6272	6260	- 0,2
2	0,02	6153	6560	+ 6,7
3	0,02	6153	6460	+ 5,0
4	0,02	6153	6085	- 1,1
5	0,97	2384	2595	+ 8,9
6	1,16	1960	2013	+ 2,7
7	1,20	1890	1920	+ 1,6
8	1,31	1700	1700	+ 0,0
9	1,37	1588	1724	+ 8,6
10	1,45	1504	1536	+ 2,1
11	1,48	1435	1520	+ 5,9
12	1,55	1335	1345	+ 0,8
13	1,56	1322	1277	- 3,4
14	1,69	1154	1124	- 2,6
15	1,74	1099	1120	+ 1,9
16	1,86	979	1003	+ 2,5
17	1,86	979	954	- 2,6
18	1,89	951	860	- 9,6
19	1,93	906	900	- 0,7
20	2,13	747	764	+ 2,3
21	2,32	616	669	+ 8,6
22	2,32	616	623	+ 1,1
23	2,51	507	498	- 1,8
24	2,90	345	364	+ 5,5
25	2,90	345	350	+ 1,5
26	3,05	298	336	+ 12,8
27	3,46	197	202	+ 2,5
28	3,48	193	233	+ 20,7
29	3,48	193	198	+ 2,6
30	3,48	193	197	+ 2,1
31	4,06	108	112	+ 3,7
32	4,11	105	116	+ 8,6
33	4,14	100	105	+ 5,0
34	4,79	52	55	+ 7,7
35	4,83	50	67	+ 34,0

TABLICA 5

ANALIZA SMJESA SUMPORNOG DIOKSIDA I ZRAKA

Redni broj uzorka	Broj izmjene (n)	Izračunata koncentracija p. p. m.	Nađena koncentracija p. p. m.	Relativna pogreška %
1			454	13,4
2			407	13,4
3	4,83	470	380	17,0
4			272	6,2
5			261	10,0
6	5,32	290	252	13,1
7			213	26,6
8			157	12,8
9			151	16,1
10	5,80	180	144	20,0
11			116	35,6
12			100	9,1
13	6,29	110	99	10,0
14			91	17,3
15			89	19,3
16			73	9,0
17	6,77	67	60	10,5
18			47	29,9
19			43	35,8
20			45	7,1
21	7,25	42	40	4,8
22			30	25,0
23			14	66,7
24			31	19,2
25	7,73	26	28	7,7
26			18	30,8
27			18	
28			23	43,7
29	8,22	16	19	18,8
30			15	6,3
31			13	18,8
32			16	69,0
33	8,70	10	13	30,0
34			13	30,0
35			8	20,0
36			10	67,0
37	9,18	6	10	67,0
38			5	16,7