

MEĐUNARODNI DOKUMENT OIML D 22

**Upute za prenosiva mjerila za
određivanje onečišćivača u
zraku koji potječu od
opasnog otpada**

Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML)

Guide to portable instruments for assessing airborne pollutants arising from hazardous wastes

Guide sur les instruments portatifs pour l'évaluation des polluants contenus dans l'air en provenance des sites de décharge de déchets dangereux

Hrvatski prijevod Međunarodnog dokumenta D 22 iz 1991. godine

Prijevod je tiskan s odobrenjem OIML-a (odobrenje br. BIML 97/No. 1659)

Državni zavod za normizaciju i mjeriteljstvo

Za izdavača:
dr. Jakša Topić

Preveo:
Dubravko Risović

Lektorirao i izvršio usporedbu s izvornikom:
Luka Vukojević

Korigirao i izvršio usporedbu s izvornikom:
Siniša Imprić-Jurić

Tisak:
GRAFOK d.o.o.

Naklada:
100 komada

Sadržaj

Predgovor	4
1. Namjena	5
2. Primjena	5
3. Nazivlje.	6
4. Mjerila za posebne spojeve	7
5. Kemijske otkrivačke cijevi	8
6. Analizatori ukupnog ugljikovodika	10
7. Plinski kromatografi	11
8. Infracrveni spektrofotometri	12
9. Monitori za prašinu	12
10. Opći postupci za umjeravanje i ispitivanje	14
Dodatak A: Popis kratica	15
Uputnice	16

Predgovor

Međunarodna organizacija za zakonsko mjeriteljstvo (OIML) svjetska je međuvladina organizacija čiji je glavni zadatak usklađivanje metroloških propisa i nadzor preko nacionalnih metroloških službi ili srodnih organizacija u državama članicama.

Dvije su glavne kategorije OIML publikacija:

Međunarodne preporuke (OIML R), koje su model propisa kojima se općenito uspostavljaju metrološke značajke koje se zahtijevaju od određenog mjerila te koje navode metode i opremu za provjeru njegove sukladnosti; zemlje članice OIML-a trebaju, koliko god je to moguće, primjenjivati ove preporuke.

Međunarodni dokumenti (OIML D), obavijesne naravi, sa svrhom da se pomogne i poboljša rad metroloških službi.

Nacrte OIML preporuka i dokumente izrađuju pilot tajništva i izvještajna tajništva koja uspostavljaju države članice u dogovoru s odgovarajućim (svjetskim i regionalnim) međunarodnim institucijama.

Cilj je sporazuma o suradnji između OIML-a i stanovitih institucija (posebice ISO-a i IEC-a) izbjegavanje protu-

rječnih zahtjeva tako da proizvođači i korisnici mjerila, ispitnih laboratorija itd. mogu istodobno primjenjivati publikacije OIML-a i publikacije drugih institucija.

Međunarodne preporuke i međunarodni dokumenti objavljuju se na francuskom (F) i engleskom (E) jeziku i podvrgavaju se periodičnim preradbama. Riječi "Izdavanje..." odnose se na godinu u kojoj je dokument tiskan.

Publikacije OIML-a se mogu dobiti od:

Bureau International de Métrologie Légale
11, rue Turgot – 75009 Paris – France
telefon: 33(1) 48 78 12 82 i 42 85 27 11
Fax: 33(1) 42 82 17 27

*
**

Ovu publikaciju – referencija OIML D 22, izdanje 1991 (E) – izradilo je Izvještajno tajništvo SP 17-Sr5 "Mjerenje onečišćenja opasnim otpadom" i pilot tajništvo SP17 "Mjerenje onečišćenja". Publikacija je sankcionirana od strane International Conference of Legal Metrology 1990 godine.

Upute za prenosiva mjerila za određivanje onečišćivača u zraku koji potječu od opasnog otpada

1 Namjena

1.1 Ovaj dokument daje definicije i smjernice za odabir prenosivih mjerila za mjerenje onečišćivača u zraku na mjestima s opasnim otpadom. Dan je kratak opis nekoliko vrsta mjerila, uključujući i neke njihove važne mjeriteljske i tehničke značajke.

1.2 Ovaj dokument daje također i literaturu koja se odnosi na osnove i primjenu ovih instrumenata. Naglasak je stavljen na metode i zahtjeve za ispitivanje i umjeravanje tih mjerila. Dokument se ne bavi posebnostima metoda uzorkovanja, procjene i tipnog odobrenja mjerila. Namjena dokumenta nije da bude preporuka za zakonsko ispitivanje, prvu i naknadne ovjere ili mjeriteljski nadzor mjerila koje obuhvaća.

Napomena: Neki od tih prenosivih mjerila mogu postati predmetom budućih OIML preporuka. Pokretna i prevozniva mjerila za mjerenja na terenu nisu uključena, osim kratke napomene o njihovoj primjenjivosti kako je dana u točki 2.

1.3 Opisana je opća primjena prenosivih mjerila na mjestima s opasnim otpadom. Zatim je dana obavijest o sljedećim mjerilima: (a) mjerila za određene spojeve, (b) kemijske detektorske cijevi, (c) analizatori ukupnog ugljikovodika (AUUG), (d) plinski kromatografi (PK), (e) infracrveni (IC) analizatori i (f) monitori prašine. Tablica 1 navodi primjere terenskih prenosivih, prevoznivih i pokretnih mjerila.

Napomena: Ovim dokumentom nisu obuhvaćene pumpe za uzorkovanje zraka i mjerila za mjerenje radioaktivnosti koja mogu biti potrebna u ovim primjenama.

Tablica 1: Mjerila za terenska mjerenja opasnog otpada

Prenosiva mjerila	Prevozniva i pokretna mjerila
Kemijske otkrivačke cijevi	Atomski apsorpcijski spektrometri
Mjerila za specifične spojeve	Infracrveni spektrofotometri s Fourierovom transformacijom
	Plinski kromatografi
Monitori prašine	Plinski kromatografi/maseni spektrometri
Plinski kromatografi	Induktivno spregnuti plazmeni emisijski spektrometri
	Tekućinski kromatografi
Infracrveni spektrofotometri	Višestupanjski maseni spektrometri (MS-MS)
Analizatori ukupnih ugljikovodika	Fluorescencijski spektrometri s X-zrakama

1.4 Ovaj je dokument namijenjen vladinim službenicima odgovornim za razvoj mjeriteljskih propisa koji se odnose na radnje na mjestima s opasnim otpadom i onima koji su odgovorni za izvođenje stvarnih mjerenja na terenu ili nadzor nad njima. Također će koristiti i organizacijama koje imaju slične odgovornosti, a nisu ovlaštene da donose propise. Ovaj se dokument može primijeniti u dodiplomskom, poslijediplomskom ili trajnom obrazovanju o ovoj temi. K tome, može biti od koristi i proizvođačima mjerila.

1.5 Ovim dokumentom nisu obuhvaćene posebne mjerne metode povezane s terenskim mjerenjima. No korisnik treba izabrati i primijeniti terensko mjerilo za određivanje onečišćivača u zraku nakon što razmotri ove točke: (a) jesu li onečišćivači koje treba mjeriti poznati ili nepoznati, (b) jesu li uzeti u obzir drugi plinovi koji bi mogli utjecati na mjerenje spoja koji nas zanima i (c) je li mjerilo umjereno u odgovarajućim vremenskim razmacima s posebnim plinovima povezanim s onečišćivačima koji se mjere.

1.6 Ovaj dokument ne obuhvaća zahtjeve i ispitivanja mjerila koji mogu biti nužni za osobnu sigurnost. Zato korisnici moraju utvrditi zadovoljavaju li takva mjerila zahtjeve za intrinzičnom sigurnosti i označavanjem prema nacionalnim propisima.

2 Primjena

2.1 Mjeriteljski postupci koji se rabe za analitičke svrhe u okolišu dokumentirani su u literaturi [1,2]. Onečišćavanje opasnim otpadom posebna je vrsta mjeriteljskoga problema zbog općenito nepoznate prirode spojeva koji se analiziraju, sporadične prirode emisija i višefazne prirode problema. Određivanje onečišćivača u zraku na mjestima s opasnim otpadom uporabom multimedijских tehnika uzorkovanja potvrdilo je poteškoću takvih motrenja [3]. Slični se problemi susreću i kod mjerila koja se upotrebljavaju za analizu opasnog otpadnog gradiva te onečišćene vode i tla.

2.2 Uporaba prenosivih mjerila, posebice onih koji rade u stvarnom vremenu ili gotovo stvarnom vremenu, specificirana je u nekim nacionalnim uputama. Primjerice takve je upute u Sjedinjenim Državama Amerike izdala Agencija za zaštitu okoliša (U.S. Environmental Protection Agency - EPA), a preporučio Nacionalni institut za sigurnost na radu i zdravlje (U.S. National Institute for Occupational Safety and Health - NIOSH). Posebice su navedeni zahtjevi za uporabu prenosivog monitora AUUG para temeljenog na otkrivanju fotoionizacijom (FID) ili plamenom ionizacijom (DPI) [4,5]. U literaturi [3-5] i nacionalnim propisima [6] također su dani zahtjevi za osobnu zaštitnu opremu za operatore koji rukuju mjerilima kao i protokoli uzorkovanja na licu mjesta.

2.3 Uobičajena je praksa uporaba prenosivih mjerila koja se mogu izravno odnijeti na mjesto s opasnim otpadom. Uz AUUG analizatore takva mjerila uključuju PK, IC analizatore, kemijske otkrivačke cijevi, mjerila za posebne spojeve i monitore za prašinu. Proizvođači obično daju određene obavijesti o mjeriteljskim i tehnološkim značajkama tih mjerila.

2.4 U nekim kritičnim situacijama i nesrećama opasni se onečišćivači mogu ispustiti u okoliš, a mogu uključivati jednu ili više kemikalija u različitim koncentracijama i fizikalnim stanjima. Takvo ispuštanje može imati kratkoročne ili dugoročne učinke i može uključivati jedan ili više medija u okolišu: tlo, površinsku vodu, podzemnu vodu i zrak [7]. Primjeri nesreća koje mogu uključiti takva ispuštanja su npr.: iskakanje vlaka, nesreće s kamionima i brodovima, izlivanje i puštanje pričuvnih rezervoara, požari u kemijskim ili naftnim postrojenjima i plovilima te požari u kemijskim skladištima. Iako se neki od tih primjera ne uklapaju u uobičajenu definiciju "mjesto s opasnim otpadom", neka su se prijenosna mjerila pokazala učinkovitim i u općim primjenama.

2.5 Na mjestima s opasnim otpadom može biti nužno rukovati s nepoznatim kemikalijama u različitim uvjetima, što može dovesti do kritičnih situacija. Ispuštanje onečišćivača obično uključuje jedan ili više kemijskih spojeva u koncentracijama koje idu od neopasnih do veoma opasnih razina. Zato mjesto s opasnim otpadom mogu imati jako štetan učinak na svoju okolinu u jednom ili svim izloženim medijima (tlo, površina, voda, podzemna voda i zrak). Mjere zaustavljanja i popravljivanja stanja onečišćenosti na mjestima s opasnim otpadom mogu biti u rasponu od kemijske obradbe na licu mjesta do uklanjanja opasnih gradiva. Primjeri mjesta na kojima se mogu zahtijevati razni tipovi zaustavljanja onečišćenosti i popravljivanja stanja jesu: neozidane lagune, rezervoari za pohranu koji se nalaze na površini, podzemni rezervoari, bačve koje su zakopane ili na površini, kemijski izljevi, spalionice, mjesta onečišćenja (kontaminacije) tla, ilegalna sanitarna smetlišta, napuštene kemijske tvornice i skladišta, protupropisno odlaganje u rijeke ili zaljeve i mineralni otpad od rudarskih radova.

2.6 Prijenosna mjerila mogu pomoći u utvrđivanju postoje li u okolišu kritične koncentracije kemikalija, a neki tipovi mjerila (npr. AUUG analizatori, PK, IC analizatori i monitori za prašinu) mogu utvrditi i prisutnost niskih razina onečišćivača [8]. Iako takva mjerila u terenskim primjenama možda i nisu u stanju svaki put prepoznati određeni spoj ili učiniti ponovljivo mjerenje koncentracije, oni su iznimno korisni u nalaženju izvora onečišćenja okoliša. Ta je mjerna sposobnost obično od koristi za određivanje dimenzija zona evakuacije, planove uzorkovanja, medicinski nadzor i radnje obuzdavanja i popravljivanja stanja onečišćenosti. Analizatori koji rade u stvarnom vremenu mogu se iskoristiti za dugotrajno vremenski ponderirano mjerenje prosječnih koncentracija ako su opskrbljeni s uređajem za bilježenje rezultata mjerenja.

2.7 Prevoziva se mjerila često upotrebljavaju da bi se nadopunile analize dobivene prenosivim mjerilima na mjestima s opasnim otpadom, uključujući nesreće ili slučajna kemijska ispuštanja. Neka od ručnih prenosivih mjerila imaju prag otkrivanja specifičnih spojeva ispod 0,5 ppm. Takvi se pragovi otkrivanja ne mogu ostvariti na terenu u zraku koji može sadržavati i cijeli niz drugih spojeva. Prema tomu, ručna prijenosna mjerila najkori-

snija su kad određuju prisutnost ili odsutnost specifičnog spoja, ili koncentracije prašine ili ukupnog ugljikovodika. Prevoziva mjerila u većini terenskih uvjeta obično su u stanju mjeriti koncentracije s pragom otkrivanja daleko ispod 0,5 ppm i vrlo su korisni za utvrđivanje ili provjeru mogućeg onečišćivača mjerenjima na licu mjesta. Nedostatak je prevozivih mjerila u terenskoj uporabi u odnosu na prenosive što su oni obično glomazni i zahtijevaju neprenosive instalacije i izvore napajanja.

2.8 Budući da onečišćivači u zraku mogu imati izravan utjecaj na profesionalno i javno zdravlje i sigurnost, iznimno je važno da vrijeme uzorkovanja i provedbe analize bude što je moguće kraće. Često su na licu mjesta rezultati mjerenja hitno potrebni kako bi se uskladilo čišćenje i radnje popravljivanja te i pravodobno primijenile profesionalne, javno zdravstvene i sigurnosne mjere. Zato analitički rezultati koji se dobiju u pokretnom laboratoriju mogu biti od veće koristi u motriteljskim djelatnostima nego oni iz laboratorija koji su smješteni dalje od lica mjesta. Analitičar i drugo stručno osoblje laboratorija može također pomoći savjetima koji se odnose na uzorkovanje i mjere opreza pri radu na terenu. Ako nije potrebna brza analitička informacija na licu mjesta, tada se uzorke može analizirati u laboratoriju koji nije na terenu a koji može raditi ako je to nužno na 24 satnom radnom vremenu. Od tih se laboratorija očekuje da daju analize veće točnosti i obnovljivosti zbog posjedovanja kvalitetnijih mjerila za pripremu uzoraka, rukovanje i analizu.

2.9 Zahtjevi koji se postavljaju za primjene navedene u točkama 2.1 do 2.8 mogu se zadovoljiti na sljedeći način: uzorkovanjem i analizom dalje od mjesta otpada uporabom mjerila u laboratoriju, uzorkovanjem i analizom na mjestu pronalaska opasnog otpada uporabom prevozivih mjerila postavljenih u pokretnom laboratoriju, ili uzorkovanjem i analizom na licu mjesta uporabom ručnih prenosivih mjerila.

2.10 Prenosiva mjerila na koja se odnosi ovaj dokument općenito su oblikovana za otkrivanje onečišćivača u rasponu koncentracija koje su bliske granici osobnog izlaganja (GI). Da bi bili učinkoviti u motrenju osoba, takva mjerila trebaju imati uređaj za bilježenje podataka ili mogućnost priključka na takav uređaj.

Napomena: Granica izlaganja (GI) znači najveću prihvatljivu koncentraciju (NPK) na radnom mjestu s opasnim onečišćivačem u zraku, a izražava se kao vremenski ponderiran prosjek (VPP) dobiven tijekom osmosatnoga radnog dana. Često se u nacionalnim propisima i preporukama upotrebljava nekoliko drugih sinonima, uključujući "graničnu vrijednost praga" (GVP) i "dopuštenu granicu izlaganja" (DGI). Treba uočiti da se vrijednosti GI mogu znatno mijenjati jer svaka može biti utemeljena na različitim toksikološkim, epidemiološkim, kemijskim i zakonskim razmatranjima [9-11].

3 Nazivlje

Napomena: Glavni izvor definicija naziva koji se upotrebljavaju u metrologiji je referenca [12]. Popis kratica koje se upotrebljavaju u ovom dokumentu dan je u dodatku A. Te su kratice u načelu povezane s mjerenjima, mjerilima i uređajima.

3.1 Točnost

Blizina slaganja između rezultata mjerenja i konvencionalne prave vrijednosti mjerene veličine.

3.2 Umjeravanje

Skup radnja kojim se pod određenim uvjetima uspostavlja odnos između vrijednosti koje pokazuje mjerilo ili mjerni sustav i odgovarajućih poznatih vrijednosti mjerene veličine.

3.3 Potvrđena referencijska tvar

Referencijska tvar kod koje su prave vrijednosti jednog ili više svojstava potvrđene tehnički valjanim postupkom i popraćena s potvrdom ili drugom dokumentacijom (ili sljediva do takove potvrde) koju je izdalo certifikacijsko tijelo [13,14].

3.4 Nadzorni grafikoni za mjerilo

Grafički prikaz rezultata ispitivanja istih ili sličnih uzoraka ili procesa s obzirom na vrijeme ili niz takvih mjerenja, zajedno s granicama unutar kojih se očekuju mjerne vrijednosti, kad je mjerilo u stanju statističkog nadzora [15,16].

3.5 Dogovorena istinita vrijednost

Vrijednost veličine kojom se za danu svrhu može zamijeniti istinita vrijednost.

3.6 Prag otkrivanja

Koncentracija tvari koja će dati srednji izlazni signal jednak trostrukoj srednjoj razini kratkotrajnog šuma, čija je vrijednost statistički utvrđena.

Napomene:

1) Prag otkrivanja ponekad se određuje kao izlazni signal jednak nekom drugom množitelju (npr. dva ili deset) razine šuma [2]. Razina je šuma izlazni signal mjerila dobiven zbog slučajne pozadine kad se uzorkuje čisti filtrirani zrak.

2) U ovom dokumentu koncentracija onečišćivača u zraku u plinovitoj ili parovitoj fazi najčešće je izražena kao obujamski dio onečišćivača u zraku: dijelova u milijunu (ppm), [v/v (10^{-6})]. Za pretvorbu u jedinice mase po jediničnom obujmu (obično mg/m^3) treba navesti (uvjete) tlak i temperaturu. Mogu se navesti normni (ili uobičajeni) uvjeti, za temperaturu 0 °C ili 20 °C, a za tlak jedna atmosfera ili 101 325 Pa.

3.7 Dinamički raspon otkrivala

Raspon koncentracija u kojem se povećanjem u koncentracije tvari dobiva zamjetljiva promjena u izlaznom signalu. Donja je granica dana s pragom otkrivanja, a gornja se granica javlja na točki zasićenja otkrivala. Vrijednost dinamičkog raspona izražava se kao odnos gornje i donje granice i veća je ili jednaka linearnom rasponu.

3.8 Mjesto s opasnim otpadom

Mjesto koje sadrži kemijski otpad koji može utjecati ili ima mogućnost da utječe na veće susjedno područje. To vrijedi za bilo koje mjesto na koje se nenadzirano baca opasni otpad, ovlašteno postrojenje za uklanjanje opasnog otpada ili mjesto na kojem se slučajno dogodi požar ili izljev opasnih ili otrovnih kemikalija.

3.9 Linearni raspon

Raspon koncentracija u kojem je izlazni signal mjerila razmjernan koncentraciji tvari do unutar određenoga postotka, npr. $\pm 5\text{--}10\%$.

3.10 Metoda

Određena prilagodba tehnike za odabranu mjernu svrhu

3.11 Primarni etalon

Mjerni etalon koji u određenom polju ima najveću mjeriteljsku kakvoću.

3.12 Postupci

Skup napisanih uputa nužnih za djelotvornu uporabu metode.

3.13 Referencijska tvar

Tvar ili gradivo čije je jedno ili više svojstava dostatno dobro poznato da se upotrebljava za umjeravanje uređaja, određivanje mjerne metode ili pripisivanje vrijednosti tvarima.

3.14 Ponovljivost

Bliskost slaganja između rezultata uzastopnih mjerenja iste veličine onečišćivača izvedenih istim mjerilom i u istim uvjetima uporabe u relativno kratkom vremenu. Ponovljivost je sinonim sa izrazom "točnost" mjerila.

3.15 Sekundarni etalon

Mjerni etalon čija se vrijednost utvrđuje izravnom usporedbom s primarnim etalonom.

Napomena: Većina umjeravanja mjerila provodi se uporabom sekundarnog etalona.

3.16 Statistički nadzor (mjerenja)

Sredstvo za utvrđivanje jesu li rezultati mjerenja uporabom koje metode, mjerila ili procesa tijekom razmjerno dugoga vremenskog odsječka unutar određenih granica uspostavljenih uzimajući u obzir nesigurnost i mjernu pogrešku.

3.17 Sljedivost

Svojstvo rezultata mjerenja da se neprekinutim nizom usporedba može povezati s odgovarajućim etalonima.

4 Mjerila za posebne spojeve

4.1 Opći opis

4.1.1 Mjerilo za poseban spoj oblikovano je i umjereno da u okolišu prepozna i kvantificira određeni spoj ili razred spojeva u plinskom ili parovitom obliku. Otrovnih plinovi i pare mogu se otkriti s dobrom specifičnošću i brzim odzivom sve do koncentracija reda veličine ppm.

Većina prenosivih mjerila ima bilo elektrokemijske ili poluvodičke otkrivačke elemente i difuzivnu tehniku uzorkovanja, tj. onu koja uključuje difuziju onečišćivača do otkrivačkog elementa [8]. Korisnik treba izabrati tip mjerila na osnovi odgovarajućih ili zahtijevanih radnih značajka za namjeravanu uporabu, a ne na osnovi određenog oblika.

Napomena: Pri difuzivnom ili pasivnom uzorkovanju rabe se uređaji koji uzorkuju brzinom nadziranom Fickovim prvim zakonom difuzije; u aktivnom uzorkovanju upotrebljavaju se pumpe za uzorkovanje zraka. Kolorimetrijska mjerila nisu uključena u ovaj dokument.

4.1.2 Elektrokemijski otkrivački elementi upotrebljavaju različita načela. Najčešće su otkrivački elementi galvan-ski članci, polarografski članci, potenciometerski članci, amperometrijski članci i članci s elektrodom nadziranom statičkim potencijalom. Onečišćivač može biti oksidiran ili reduciran na radnoj (indikatorskoj) elektrodi. Ovisno o tipu članka, tom se reakcijom stvara struja ili promjena u ravnoteži članka u odnosu na djelomični tlak onečišćivača u okolišu. Elektronika preoblikuje izlazni signal da bi se dobio vizualni i/ili zvučni pokazatelj koncentracije onečišćivača. Posebnosti i vrijeme odziva uvelike ovise o gradivu elektrode i tipu difuzijskog elementa ili upotrijebljene za plin poraste opne. Od raznih se proizvođača mogu dobiti razni oblici elektrokemijskih otkrivačkih elemenata.

4.1.3 Poluvodički otkrivački elementi djeluju na osnovi međudjelovanja plinovitog onečišćivača i poluvodičkoga gradiva koje mjenja vodljivost, ovisno o tome kako se onečišćivač apsorbira ili oksidira na površini poluvodiča. Reakcija koja se odvija složena je, a posebnosti, interferencije i potrošnja snage razlikuju se od onih u elektrokemijskih otkrivačkih elemenata.

4.1.4 Prenosiva mjerila imaju granice otkrivanja na razini ppm. Najjednostavnija mjerila djeluju na načelu davanja uzbune pri prijelazu određenoga praga koncentracije; drugi imaju analogni ili digitalni predočnik podataka, a neki imaju memoriju koja može dati izlazni prikaz i u koncentracijama u stvarnom vremenu i u prosječnim, vremenski ponderiranim vrijednostima koncentracije. Poželjno je što manje slabljenje mjeriteljskih značajka tijekom vremena. U mnogim primjenama mjerilo može imati i zahtjev za "unutarnjom sigurnošću" [8].

4.2 Onečišćivači koji se otkrivaju

Onečišćivači koji se otkrivaju mogu biti organski ili neorganski plinovi ili pare. No općenito se ta mjerila upotrebljavaju za otkrivanje neorganskih plinova i para zbog veće specifične osjetljivosti otkrivačkih elemenata na neorganske plinove (npr. O₂, CO, CO₂, NO, NO₂, NH₃, N₂H₄, SO₂, H₂S, HCN, COCl₂, itd.) Neki proizvođači upotrebljavaju filtre da bi povećali specifičnu osjetljivost za pojedine zagađivače.

4.3 Mjeriteljske i tehničke značajke

4.3.1 Izlazni signal mjerila u području navedenoga linearnog raspona treba biti linearan unutar $\pm 5\%$. Njegova točnost pri stalnoj temperaturi treba biti unutar ± 2 ppm ili $\pm 10\%$ od očitavanja, ovisno o tome koja je od te dvije veličine veća. Ponovljivost mjerila treba biti unutar $\pm 1\%$ punog očitavanja ljestvice (dinamički raspon) ili

$\pm 0,5$ ppm, ovisno o tome koja je od te dvije veličine veća. Raspon temperatura u kojem mjerilo radi mora biti najmanje od 0 °C do 40 °C.

4.3.2 Prag otkrivanja treba biti između 0,1 ppm i 1,0 ppm te treba iznositi polovicu ili manje od polovice granice osobnog izlaganja. Linearni se raspon treba pružati od granice izlaganja do najmanje peterostruke vrijednosti granice izlaganja. Za neke primjene može biti poželjno upotrebljavati mjerila čiji linearni raspon prelazi peterostruku vrijednost granice izlaganja.

4.3.3 Umjeravanje treba provoditi po potrebi uporabom referencijskoga plinskog etalona za dobivanje koncentracije spojeva koji će se mjeriti na granici osobnog izlaganja ili blizu nje. Preporučuje se da se umjeravanje provede uporabom dviju ili više koncentracija referencijskoga plina da bi se potvrdio odziv u punom opsegu koncentracija koje se očekuju u uporabi. Umjeravanje treba provesti posebno nakon izlaganja mjerila tvarima koje su potencijalno štetne za otkrivalo, rada u teškim vremenskim uvjetima ili nakon grubog rukovanja.

4.3.4 Mjerila za posebne spojeve često reagiraju i na onečišćivače koji su različiti od spojeva koje treba mjeriti ili spojeva za čije su otkrivanje oblikovani. Zato proizvođač mora dati obavijest koja naznačuje vjerojatne onečišćivače zraka koji se mogu miješati s otkrivanjem posebnih spojeva koji se mjere.

Napomena: Primjerice, mjerilo s elektrokemijskim otkrivalom može biti označeno kao "H₂S monitor/alarm", ali pritom može imati značajan odziv na HCN. Gradiva na mjestima s opasnim otpadom obično proizvode plinove nepoznata sastava, zato treba razmotriti sve plinove koji pod danim okolnostima mogu biti odgovorni za odziv mjerila. Bez obavijesti o posebnostima i utjecajima ne treba upotrebljavati mjerila obilježena s "mjerila otrovnoga plina".

5 Kemijske otkrivačke cijevi

5.1 Opći opis

5.1.1 Kemijska otkrivačka cijev šuplje je stakleno tijelo u obliku cijevi koje sadrži jedan ili više slojeva kemijski impregniranoga inertnoga gradiva. Otkrivačke se cijevi obično isporučuju sa zatvorenim i zataljenim krajevima. Pri uporabi zataljeni se krajevi odlome, a kroz cijev se ručnom aspiratorskom pumpom uvuče određeni obujam zraka. Cijev, pumpa i ostale nužne sastavnice zajedno čine mjernu jedinicu, a izrađuje ih isti proizvođač [17,18].

5.1.2 Kad se otkrivačka cijev izloži onečišćivaču iz zraka, kemikalije koje se nalaze unutar gradiva prolaze kemijsku reakciju. Pri svakom uzimanju uzorka usisajem pumpe izlaganje onečišćivaču prouzrokuje promjenu boje. Nakon propisanoga broja usisaja pumpe koji odgovara određenom obujmu zraka, koncentracija onečišćivača naznačuje se dužinom dijela umjerene ljestvice otisnute na cijevi otkrivala na kojem je izgubljena boja, ako se radi o otkrivalu čiji je tip prikaza duljina mrlje. Vrijednosti ljestvice određenog tipa otkrivala umjerene su s obzirom na njegov sadržaj, obujam, određeni onečišćivač i specifičnu dopremu zraka njegovom pumpom, zbog čega otkrivačke cijevi i pumpe raznih proizvođača mogu ne biti međusobno zamjenjive. Za mnoge je onečišćivače promjena boje izrazita, no prisutnost drugih

interferirajućih plinova ili para može prouzročiti difuziju boje. Proizvođači bi trebali dati obavijest o takvu mogućem učinku.

5.1.3 U drugom tipu komercijalno dostupnih otkrivačkih cijevi otkrivanje ovisi o usporedbi boja ili usklađivanju boja otkrivačkih cijevi. Kod toga tipa potreban je određeni broj usisaja pumpe da bi boja indikatorskog sloja postala jednaka onoj od sloja za usporedbu ili etalona boje koji je dio otkrivačke cijevi. Zatim se broj usisaja pumpe, koji odgovara određenom obujmu zraka, i koji daje usklađenost s određenom bojom etalonske koncentracije, upotrebljava za izračunavanje koncentracije onečišćivača u zraku. Neki tipovi otkrivačkih cijevi upotrebljavaju točno određen broj usisaja pumpe s etalonom u više boja. Za takve tipove korisnik može ekstrapolirati između boja ljestvice da bi odredio koncentraciju onečišćivača.

5.1.4 Za određivanje nepoznatih spojeva na mjestima s opasnim otpadom dostupan je sustav s otkrivačkom cjevima s istodobnim izravnim očitavanjem. To se mjerilo sastoji od nekoliko otkrivačkih cijevi koje su osjetljive na različite onečišćivače, a postavljene su usporedno. Tijekom mjerenja uzorak zraka usisava se istodobno kroz skup cijevi otkrivačkog sustava. Na kraju razdoblja uzorkovanja uočavaju se promjene u boji u određenim otkrivačkim cjevima sustava. Na taj se način mogu u kratkom razdoblju dobiti rezultati analize više spojeva ili razreda spojeva [19]. Neki proizvođači takvih otkrivačkih cijevi u svojim sklopovima za otkrivanje opasnih gradiva upotrebljavaju slijednu višecijevnu logiku odlučivanja.

5.2 Onečišćivači koji se otkrivaju

5.2.1 Kemijske otkrivačke cijevi reagiraju na prisutnost organskih i neorganskih plinova i para u zraku. Do stanovite mjere se mogu otkriti i čestice, primjerice aerosoli tekućih i krutih čestica.

5.2.2 Sa otkrivačkim cjevima s istodobnim izravnim očitavanjem ili cjevima sa slijednom višestrukou logikom odlučivanja moguće je otkriti nekoliko različitih klasa kemikalija poput ketona, estera, halogeniranih ugljikovodika i neke važne neorganske plinove (npr. amonijevu ili kiselu plinove poput sumpornog dioksida i ostalih).

5.3 Mjeriteljske i tehničke značajke [17, 18, 20]

5.3.1 Mjerni raspon otkrivačkih cijevi je širok i uključuje koncentracije čije vrijednosti počinju mnogo niže od 1 ppm i idu do volumnog postotka.

5.3.2 Na tržištu je dostupno više od 200 različitih tipova otkrivačkih cijevi, i zato se može mjeriti mnoštvo od preko 350 različitih opasnih organskih i neorganskih plinova i para.

5.3.3 Općenito se može očekivati da se točnost otkrivačkih cijevi određenog tipa razlikuje od proizvođača do proizvođača i od serije do serije.

5.3.4 Otkrivačke cijevi koje iskazuju koncentraciju preko duljine mrlje imaju ljestvicu koncentracije (duljine) tiskanu na površini cijevi. Ljestvica može biti izravna s jedinicama koncentracije ili s jedinicama duljine, primjerice milimetrima. U koliko na cijevi nije tiskana koncen-

tracija proizvođač treba dati tablicu ili grafikon koji daje koncentracije koje odgovaraju duljini mrlje ili promjeni boje. Ljestvicu treba umjeriti proizvođač cijevi preko poznatih koncentracija referencijskih plinova [21-24].

5.3.5 Otkrivačku cijev treba pohraniti pod uvjetima okoliša koje je propisao proizvođač, a treba se upotrebljavati do datuma otiskanog na cijevi ili njenoj ambalaži te odbaciti nakon tog datuma.

5.3.6 Korisničko umjeravanje otkrivačke cijevi na mjestu s opasnim otpadom obično nije nužno jer se otkrivačka cijev može smatrati "očuvanim" analitičkim uređajem. Svaka je otkrivačka cijev obično dizajnirana za jednokratnu uporabu iako je moguće neke cijevi upotrijebiti više puta u istom danu. U nekih otkrivačkih cijevi moguće je umjeriti duljinu mrlje nakon mjerenja ukoliko se odmah zatvore oba kraja cijevi i zatim u laboratoriju izvrši provjera s poznatom koncentracijom referencijskog plina.

5.3.7 Za umjeravanje na terenu trebaju biti raspoložive poznate koncentracije referencijskih plinova u posudama pod tlakom [13,14].

5.3.8 Kad se upotrebljava sustav otkrivačkih cijevi s istodobnim izravnim očitavanjem [19], protok zraka kroz svaku cijev treba umjeriti uporabom mjernog uređaja poput mjerila protoka s mjehurićima sapunice ili diferencijalnog uređaja koji je umjeren mjerilom protoka s mjehurićima sapunice [8].

5.3.9 Kemijske otkrivačke cijevi često reagiraju na onečišćivače koji su različiti od posebnih spojeva koje treba mjeriti ili spojeva za čije su otkrivanje oblikovani. Zato proizvođač treba dati obavijest u kojoj se naznačuju vjerojatni onečišćivači u zraku koji mogu utjecati na otkrivanje posebnih spojeva koje treba mjeriti. Korisnici trebaju u tumačenju mjernih rezultata razmotriti svaku obavijest koju o točnosti daje proizvođač otkrivačke cijevi.

6 Analizatori ukupnog ugljikovodika

6.1 Opći opis

6.1.1 Analizatori ukupnog ugljikovodika (AUUG) koji se upotrebljavaju na mjestima s opasnim otpadom u načelu upotrebljavaju DPI ili FID [8,25,26].

6.1.2. Prenosivo mjerilo koje upotrebljava DPI sastoji se od izvora vodikova goriva sa sustavom za ugađanje, sustava za neprekinuto uzorkovanje, komore za izgaranje i ionizacijone komore, otkrivačke elektrode i analognog ili digitalnog sustava za prikaz izlaznog signala. Neka mjerila mogu također sadržavati valjak sa stlačnim zrakom s regulacijskim sustavom za poboljšanje izgaranja, a mogu imati i prenosivi pisac s vrpcom za bilježenje. Mjerilo se obično napaja baterijom (DC), a može s punom baterijom raditi najmanje 6-8 sati. Neki uređaji mogu imati i ispravljač koji dopušta rad s izmjeničnim (ac) napajanjem. Sustav za uzorkovanje oblikovan je samo za analizu para.

6.1.3 Prenosiva mjerila koja upotrebljavaju FID sastoje se od svjetlosnog izvora s niskotlačnim izbojem i ioni-

zacione komore (s ubrzavajućom i sakupljačkom elektrodom), pumpe za uzorkovanje, pojačala signala i izlaznog uređaja za prikaz koncentracije. Mjerilo se obično napaja baterijom (DC), a može s punom baterijom raditi najmanje 6–8 sati. Neki uređaji mogu biti prilagođeni i za rad s izmjeničnim napajanjem.

6.1.4 Dodatne korisne sastavnice AUUG analizatora uključuju zvučni alarm, prenosivi pisac i sustav za razrjeđenje plinskog uzorka u svrhu povećanja dinamičkoga mjernog opsega.

6.2 Onečišćivači koji se otkrivaju

6.2.1 DPI-AUUG analizator može se upotrijebiti za otkrivanje gotovo svakog hlapljivog organskog spoja. Ipak, pri promatranju na mjestima s opasnim otpadom neće se učinkovito otkriti dva široka razreda organskih spojeva: a) oni spojevi čije su osobne granice izlaganja ispod otkrivačkog praga mjerila i b) oni spojevi koji imaju vrlo malo ugljika i jednak ili veći broj kisikovih atoma, kao što su formaldehid ili mravlja kiselina, koji se neće otkriti ili koji će biti otkriveni uz slabu osjetljivost.

6.2.2 Otkrivanje onečišćivača s FID-AUUG analizatorom ovisi o energiji njegovog svjetlosnog izvora. Mjerilo s UV izvorom koji ima izlaznu valnu duljinu koja odgovara 11,7 eV reagirat će na sve alifatske ugljikovodike osim metana i na sve olefinske i aromatske ugljikovodike. Posebno je koristan u otkrivanju kloriranih ugljikovodika poput ugljikova tetraklorida i kloroforma, koji se obično nalaze na mjestima s opasnim otpadom. Mjerilo opskrbljeno UV izvorom čija vršna izlazna valna duljina odgovara 10,2 eV reagirat će na sve nezasićene ugljikovodike (benzen, etilen, itd.), alifatske ugljikovodike s više od četiri ugljikova atoma i klorirane ugljikovodike koji imaju dvostruku vezu (npr. trikloretilen ili perkloretilen). Neće reagirati ni na glavne sastojke zraka poput dušika, kisika, ugljičnoga dioksida ili na metan, etan ili propan jer te molekule imaju ionizacijske energije veće od 12 eV. Sustavi s izvorima od 10,2 eV i 10,6 eV najkorisniji su za provjere i imaju najveću osjetljivost. Mjerilo opskrbljeno UV izvorom s izlaznom vršnom valnom duljinom koja odgovara 9,5 eV puno je selektivniji i imat će viši relativni odziv na aromatske ugljikovodike, amine i merkaptane nego 10,2 eV mjerilo. Da bi se utvrdilo je li prisutan određeni razred spojeva, mogu se u kombinaciji, kao zamjenjive jedinice, upotrebljavati svjetlosni izvori s različitim izlaznim energijama. Primjerice, visoki odziv pri uporabi izvora svjetlosti s izlaznim zračenjem od 11,7 eV u usporedbi s onim koji se dobiva pri uporabi 10,2 eV izvora može značiti prisutnost kloriranih ugljikovodika, kao što su ugljikov tetraklorid ili kloroform, koji reagiraju samo pri uporabi prvog izvora. Slično tomu, visoki odziv pri uporabi 9,5 eV izvora u odnosu na uporabu 10,2 eV izvora može značiti prisutnost aromatskih ugljikovodika ili amina. Mjerilo utemeljeno na fotoionizaciji također će otkriti neorganske spojeve poput amonijaka, joda, fosfor-noga triklorida, klora (11,7 eV svjetiljka) itd. Budući da u tim mjerilima sonde za uzorkovanje općenito nisu grijane, oni neće reagirati na kemikalije koje nisu hlapljive pri temperaturi okoliša. Uz to ionizacijske energije većine sastavnica čistog zraka više su od 12 eV i zato se neće otkriti UV svjetlosnim izvorom.

6.2.3 Ni DPI-AUUG mjerila ni FID-AUUG mjerila nisu posebni s obzirom na spojeve. Oba tipa reagiraju na sve spojeve koji se mogu ionizirati plamenom ili UV izvorom.

6.3 Mjeriteljske i tehničke značajke

6.3.1 Plameno ionizacijsko otkrivalo radi na načelu izgaranja organskih molekula u vodikovu plamenu i skupljanja dobivenih iona na elektrodi. Općenito je plameno ionizacijsko otkrivalo puno osjetljivije na ugljikovodike nego na bilo koji drugi razred kemijskih spojeva. Njegova osjetljivost opada za slične molekule u kojima je ugljik zamijenjen s dušikom, kisikom ili halidima. No kada odnos ugljik naprama ne-ugljiku dostigne 4 ili više, odziv DPI postaje sličan onome za ugljikovodike [25,26].

6.3.2 DPI-AUUG analizator treba biti umjeren metanom, benzenom ili drugim odgovarajućim referencijskim plinskim etalonima. Ništicu se treba utvrditi elektronski ili neonečišćenim zrakom. Umjerne krivulje ovisnosti poznatih koncentracija o izlaznim vrijednostima mjerila obično se sastoje od tri do pet točaka u očekivanom rasponu koncentracija. Za poznate onečišćivače na licu mjesta jedinica se može umjeriti izravno s tim spojevima. Tijekom radnog vremena podaci o umjeravanju trebaju biti ponovljivi do unutar $\pm 5\%$. DPI-AUUG analizator koji se upotrebljava na mjestima s opasnim otpadom treba imati linearni odziv od 0,10 do 1000 ppm (v/v metan). Granica otkrivanja za metan treba biti približno 0,10 ppm.

6.3.3 FID-AUUG analizator umjerava se tako da se najprije postavi elektronska ništica uključivanjem mjerila u pripravno stanje i namještanjem potenciometarskog uređaja za nadzor nad ništicom sve dok se na njemu ne dobije ništichno očitavanje. To je prva umjerna točka. Jednu ili dvije druge točke može se dobiti isparavanjem poznatog obujma benzena ili toluena u komori poznatog obujma zraka da bi se proizveo plin poznate koncentracije uporabom referencijskoga plinskog etalona ili uporabom sustava za dinamičko generiranje pare [21–24,27]. Detektorski se odziv namješta uporabom nadzora nad pojačanjem sve dok se ne pokaže stvarna referencijska vrijednost. Ponovljivost te metode treba biti između 5 % i 10 %, a ovisi o vještini rukovatelja. Čimbenici odziva ponekad se mogu upotrijebiti da bi se utvrdile koncentracije srodnih kemijskih vrsta do unutar $\pm 15\text{--}20\%$. Ako se zahtijevaju točnije vrijednosti, tada se umjesto benzena ili toluena trebaju uporabiti stvarni spojevi koji se mjere. Za brzu provjeru odziva i osjetljivosti mjerila na terenu može se upotrebljavati valjak s referencijskim plinskim etalomom pod tlakom. Koristan je referencijski etalon onaj koji sadrži 10 ppm – 100 ppm izobutilena u zraku. Ako se mjerilo upotrebljava pri visokoj vlazi, tada treba s referencijskim plinskim etalomom miješati zrak s približno istom razinom relativne vlage jer visoka relativna vlaga umanjuje otkrivački signal [27].

6.3.4 FID-AUUG analizator treba za većinu spojeva imati prag otkrivanja u rasponu od 0,1 ppm do 1 ppm. Općenito njegov linearni raspon treba se pružati preko tri reda veličine, počinjući s pragom otkrivanja. Vrijeme odziva za postizanje očitavanja koje iznosi 90 % od konačnog treba biti manje od 5 sekundi.

7 Plinski kromatografi

7.1 Opći opis

7.1.1 Prenosivi plinski kromatograf koji se upotrebljava na mjestima s opasnim otpadom obično je opremljen s

jednim od sljedećih otkrivala ili njihovom kombinacijom: DPI, FID, DUE (uređaj s uhvatom elektrona) i DIA (ionizacija argona) [28]. Ponekad se upotrebljava i otkrivalo koje radi na načelu termičke vodljivosti (TCD), ali se ono ne obrađuje u ovom odjeljku [8].

7.1.2 Prenosivi DPI, FID, DUE ili DIA plinski kromatografi uključuju kolonu, sustav za ubacivanje plinovitog ili tekućeg uzorka, sustav za dovod i upravljanje nosećim plinom i prenosivi pisac te integrator ili sustav za obradbu podataka. Poželjno je da uređaj uključuje peć ili uređaj za prijenos toplote koji služe sa nadzor temperature kolone (vidi napomenu u točki 7.3.1.) Mjerilo može imati istosmjerno ili izmjenično napajanje. Noseći plin može biti zrak visoke čistoće, vodik, helij, dušik ili argon. Ponekad mjerilo može biti oblikovano tako da se upotrebljava samo kao AUUG analizator.

7.2 Onečišćivači koji se otkrivaju

7.2.1 Onečišćivači koji se mogu otkriti isti su koji se otkrivaju DPI ili FID AUUG analizatorom, no kolona plinskog kromatografa odvaja spojeve, tako da je moguće prepoznavanje i kvantifikacija pojedinih sastavnica.

7.2.2 Prenosivi plinski kromatograf može raditi izotermno kad se napaja ugrađenom baterijom, no programiranje temperature općenito se može provoditi samo ako je napajanje izmjenično. U svakom slučaju razmatranje izbora odgovarajuće duljine kolone i gradiva za pakiranje važno je za dobivanje najveće moguće učinkovitosti kolone. Obično se, kada je to moguće, za uzorke u parovitoj fazi odabiru vremena zadržavanja od deset minuta ili manje.

7.2.3 Za halogenirane onečišćivače možda je najbolji izbor za otkrivanje niskih koncentracija DUE detektor. Na mjestima s opasnim otpadom halogenirane i nehalogenirane tvari često se javljaju zajedno. U tim slučajevima najbolje mjerenje osigurava kombinacija dvaju otkrivala (FID/DPI, DIA/DPI, FID/DUE ili DIA/DUE).

7.3 Mjeriteljske i tehničke značajke

7.3.1 Umjeravanje DPI tekućinskoga kromatografa, FID ili DIA tekućinskoga kromatografa može se napraviti ubacivanjem poznatih koncentracija etalonskog referencijskoga plina i bilježenjem vremena zadržavanja potrebnog za prepoznavanje različitih spojeva. Referencijski plinski etalon koji se upotrebljava treba biti potvrđeni referencijski etalon ili njegov ekvivalent [13,14]. Površina vrha ili visina vrha bilježi se i iscrtava u ovisnosti o poznatoj koncentraciji referencijskoga plina. Također se bilježi tip kolone, njezina temperatura i veličina uzorka. Općenito bi tri do pet umjernih točaka unutar očekivanog raspona uzorkovanja trebalo biti dostatno. Umjeravanje treba provoditi istodobno s nekoliko različitih spojeva. Mjerilo bi kad radi u stabilnim uvjetima trebalo imati ponovljivost vremena zadržavanja i površina unutar $\pm 2\%$.

Napomena: Zahtjev za ponovljivošću vremena zadržavanja od $\pm 2\%$ treba zadovoljiti na jedan od sljedeća dva načina: a) po mogućnosti održavanjem stalne temperature kolone i stalne brzine protoka nosećega plina ili b) ubacivanjem neposredno prije i poslije svake kromatografske analize referencijskoga etalonskog plina, niza n-alkana ili spojeva sličnih onima koji se mjere, a koji ograničavaju vremena zadržavanja spojeva koje treba mjeriti.

7.3.2 Provjeru umjerenosti na terenu treba napraviti s referencijskim plinskim etalom kao u točki 7.3.1. Na mjestu s opasnim otpadom treba upotrebljavati pisac s vrpcom zajedno s integratorom vrha (osim ako integrator ne daje i kromatografsko praćenje), jer kromatografsko praćenje treba biti zabilježeno i dostupno za kasniji pregled.

7.3.3 Navedena otkrivala trebaju imati najmanje sljedeće vrijednosti linearnog raspona i granica otkrivanja za benzen: DPI-tekućinski kromatograf: 10^5 i 0,1 ppm (vol.); FID-tekućinski kromatograf: 10^4 i 0,01 ppm (vol.); DIA-tekućinski kromatograf: 10^3 i 0,01 ppm (vol.).

7.3.4 Prenosivi tekućinski kromatograf može biti opremljen mikroprocesorom s programiranim vremenom zadržavanja i vrijednostima odziva otkrivala za određene spojeve koje treba mjeriti. Takva mjerila također moraju biti umjerena prije i za vrijeme mjerenja na terenu u skladu s točkom 7.3.1.

7.3.5. Plinski kromatografi često reagiraju na onečišćivače koji su različiti od određenih spojeva koje treba mjeriti ili za čije su otkrivanje oblikovani. Proizvođač zato treba dati obavijest u kojoj se navode vjerojatni onečišćivači koji se mogu miješati s posebnim spojevima koji će se mjeriti.

8 Infracrveni spektrofotometri

8.1 Opći opis

8.1.1 Prenosivi infracrveni spektrofotometar, obično nazivan IC analizatorom, sastoji se od IC svjetlosnog izvora, disperzivnog elementa, pukotina promjenjive širine i otkrivala osjetljivog na infracrveno zračenje (npr. triglicin-sulfat ili litijev tantalat), pumpe za uzimanje uzorka, članka za uzorak i analognog ili digitalnog uređaja za očitavanje. Dodatne korisne sastavnice uključuju mikroprocesor za pohranu obavijesti o umjeravanju, prenosivi pisac s vrpcom i pumpe s metalnim mijehom za prijenos uzorka zraka ili referencijskoga plinskog etalona do članka za uzorak.

8.1.2 IC analizator radi na načelu mjerenja apsorbirane energije na jednoj ili više specifičnih valnih duljina u sastavnici plinovitog uzorka koja je zanimljiva, a na određenoj duljini puta, na kojoj je promjena energije razmjerna koncentraciji sastavnice uzorka koja se mjeri. Infracrveno zračenje prouzročuje vibracije specifičnih molekularnih veza i posljedično apsorpciju na diskretnim valnim duljinama. Prag otkrivanja postaje niži s povećanjem duljine puta unutar članka za uzorak u mjerilu. Za motrenje zraka mjerilo može imati članak za uzorak čija je duljina puta stalna ili promjenjiva [8].

8.2 Onečišćivači koji se otkrivaju

Onečišćivači koji se mogu otkriti oni su spojevi koji imaju apsorpcijske vrpce u spektralnom području od 2,5 μm do 25 mikrometara. Na mjestima s opasnim otpadom može biti teško otkriti određene spojeve onečišćivača u zraku zbog miješanja atmosferskog CO_2 , CO ili H_2O u infracrvenom području valnih duljina. Na djelatnoj valnoj duljini najmanje razlučivanje mjerila treba biti reda veličine 1 %.

8.3 Mjeriteljske i tehničke značajke

8.3.1 Prenosivi IC analizator za otkrivanje spoja na čiju se prisutnost sumnja ili za koji se zna da je na mjestu s opasnim otpadom obično se umjerava metodom zatvorene petlje, koja upotrebljava pumpu za recirkulaciju zraka [29]. Mjerilo se najprije namjesti na najveću duljinu puta da bi se dobila najbolja osjetljivost i na valnu duljinu koja odgovara specifičnoj apsorpcijskoj vrpici spoja koji se mjeri. Potonja se obavijest može dobiti iz referencijskih podataka ili se može potvrditi skeniranjem referencijskoga plinskog etalona koji ima poznatu koncentraciju kemijskog spoja koji je zanimljiv. Mjerilo se zatim namjesti na ništično očitavanje uporabom na odgovarajući način filtriranog ili čistog zraka kao uzorka. Zatim se u sustav za prijenos plina ubace izmjereni obujmi referencijskoga plinskog etalona ili pojedinačnog spoja. Zabilježi se promjena u apsorbiranoj energiji. Budući da je IC spektrofotometrija nerazorna ispitna metoda, mogu se za umjerenje u očekivanom rasponu koncentracija koji se motri ubaciti dodatne količine referencijskoga plinskog etalona. Miješanje drugih spojeva s mjerenjem posebno ga zanimljivog spoja može se izračunati. Podaci za proračun dobivaju se dodavanjem poznatih koncentracija takvih interferirajućih plinova u sustav za prijenos plina i mjerenjem promjene u apsorbanciji na detekcijskoj valnoj duljini spoja koji se treba mjeriti u ovisnosti o koncentraciji interferirajućeg spoja.

8.3.2 Na terenu se mjerila namjestite na istu valnu duljinu i duljinu puta kakve su bile upotrijebljene pri njegovu umjerenju za mjerenje određenog zanimljivog spoja. Zatim se uzorci zraka uvlače kroz sustav za prijenos plina i uspoređuje se promjena u apsorbiranoj energiji s umjerenom krivuljom za spoj koji se mjeri. Mjerenja na terenu trebaju imati ponovljivost od $\pm 10\%$.

Napomena: Značajna se promjena u odzivu mjerila na određene spojeve koje treba mjeriti može pojaviti zbog promjene u relativnoj vlazi i koncentraciji ugljičnoga dioksida. Zato umjerenje opisano u točki 8.3.1. treba provoditi u takvim uvjetima koji što je moguće bolje simuliraju uvjete koji se očekuju na terenu.

8.3.3 Da bi se otkrili nepoznati organski spojevi, mjerilo može, uz najveću moguću duljinu puta u članak za uzorak, raditi na valnoj duljini od 3,4 mikrometra, što je valna duljina karakteristična za C-H vezu. Pod tim uvjetima na terenu odziv mjerila može se navesti u istovrijednim koncentracijama heksana ili metana sukladno umjerenju odzivu mjerila na te spojeve dobivenom metodom zatvorene petlje u rasponu koncentracija koje se mjere.

8.3.4 Infracrveni analizator daje specifičnije rezultate od onih koji se dobiju uporabom AUUG analizatora. Prag otkrivanja za pojedini spoj koji se mjeri u zraku treba biti između 1 ppm – 10 ppm (v/v). Za smanjenje miješanja sa spojevima koje treba mjeriti, a koja je aditivna za plinovite uzorke, najvažniji je izbor valne duljine. Za svaki spoj koji se mjeri treba odrediti prag otkrivanja uz prisutnost potencijalno interferirajućih spojeva.

8.3.5 Infracrveni analizatori često reagiraju na onečišćivače koji su različiti od određenih spojeva koje treba mjeriti ili za čije su otkrivanje oblikovani. Proizvođač zato treba dati obavijest u kojoj se navode vjerojatni onečišćivači koji se mogu miješati s posebnim spojevima koje se mjere.

9 Monitori za prašinu

9.1 Opći opis

9.1.1 Prenosivi monitori za prašinu s izravnim očitavanjem koji su komercijalno dostupni dijele se u tri kategorije: kvarcni piezoelektrični oscilatori, mjerila sa smanjivanjem beta-zraka i mjerila s raspršenjem svjetlosti [8].

9.1.2 Kvarcni se piezoelektrični oscilator sastoji od elektrostatskog taložnika s odlaganjem iz točke u ravninu koji taloži prašinu iz zraka na jednu od dvije elektrode na kvarcnom kristalu. Pomoću združene elektronike kvarcni se kristal pobudi na titranje sa svojom prirodnom rezonantnom frekvencijom. Postupno opadanje izlazne frekvencije kristala rezultat je taloženja prašine na njegovoj površini što daje mjeru masene koncentracije prašine u uzorku zraka. Dijelovi mjerila su: mala pumpa s dijafragmom, predskupljač s odabirom veličine čestica, mehanizam za čišćenje kristala, baterije i oscilatorska elektronika.

9.1.3 Monitor mase sa smanjivanjem beta-zračenja sastoji se od predskupljača s odabirom veličine čestica koji zadržava nerespirabilnu frakciju čestica, stupnja za skupljanje čestica, (npr. filter ili sustav mlaz-ploča), radioaktivnog izvora koji emitira beta-čestice (npr. C-14), detektora beta-zračenja (npr. Geiger-Müller cijev), elektronike za brojenje impulsa i obradbu, pumpe i baterija. Prvi se referencijski beta-izbroj dobije obično kroz čisti predložak (substrat) za skupljanje, zatim se tijekom određenog vremena skuplja prašina na predlošku pa se konačno napravi zbroj beta - čestica koje prođu kroz nakupinu prašine. Masena koncentracija prašine u zraku se izračuna iz odnosa konačnog i početnog beta-izbroja i obujma uzorka zraka (površina skupljanja i maseni koeficijent smanjivanja beta-zračenja stalnice su mjerila). Ograničenosti u osjetljivosti, vremenu odziva, djelatnoj fleksibilnosti te visoka cijena mjerila sa smanjivanjem beta-zračenja rezultirali su smanjivanjem njihove uporabe u USA; u Europskoj zajednici oni se upotrebljavaju uglavnom za motrenje okoliša.

9.1.4 Mjerilo koje radi na načelu mjerenja raspršenog svjetla sastoji se od izvora svjetlosti (obično diode koja emitira svjetlo kao što je primjerice GaAs ili GaAlAs), otkrivalo raspršene svjetlosti (obično silicijev otkrivalo), prijamne leće i leće za namještanje, elektronike i baterije. Neka mjerila uključuju pumpu i predskupljač s odabirom veličine čestica dok drugi uzorkuju pasivno, upotrebljavajući vodljive i cirkulatorne struje zraka. Za motrenje mjesta s opasnim otpadom prikladan je nefelometrijski tip tog mjerila. On se temelji na mjerenju jakosti svjetla raspršenog od definiranog izvora svjetlosti s raznim koncentracijama čestica prašine u određenu obujmu.

9.1.5 Dodatne su korisne sastavnice za ta mjerila mali prenosivi uređaji za pohranu podataka i pisači s vrpcom. Druge su korisne sastavnice membranski filteri za usporedno skupljanje uzoraka prašine za naknadne analize, referencijski element za raspršenje svjetla i prilagodnik za filtriranje zraka u svrhu provjere i postavljanja ništičnog odziva.

9.2 Onečišćivači koji se otkrivaju

9.2.1 Monitori za prašinu reagiraju na prisutnost čestica u zraku, tj. aerosola od tekućine i čvrstih čestica.

9.2.2 Budući da monitori za prašinu nisu osjetljivi na pojedinu vrstu, mogu se pojaviti miješanja od izvora koji su različiti od onih koji nas zanimaju, zato na mjestima s posebnim otpadom treba pažljivo razmotriti položaj mjesta uzorkovanja i mjerenja pozadine. Da bi se osigurala suvislost mjerenja, često je potrebno upotrijebiti više prostorno raspoređenih monitora koji rade istodobno.

9.3 Mjeriteljske i tehničke značajke

9.3.1 Kvarcni kristali piezoelektričnih oscilatora pokrivaju raspon veličina čestica od oko $0,01 \mu\text{m}$ – $5 \mu\text{m}$, dok mjerila s raspršenjem svjetlosti reagiraju na čestice veličine između $0,1 \mu\text{m}$ i $10 \mu\text{m}$. Raspon veličina čestica koje mjeri mjerilo sa smanjivanjem beta-zraka ovisi o njegovoj metodi prikupljanja: $0,5 \mu\text{m}$ do $10 \mu\text{m}$ ako upotrebljava impaktorski uređaj, a nema određenu donju veličinsku granicu ako upotrebljava filtracijski monitor. Neki od monitora za prašinu upotrebljavaju predskupljače čestica oblikovane da ograniče mjerenu koncentraciju prašine na takozvanu respirabilnu frakciju, tj. s prekidom na 50 % veličine na $3,5 \mu\text{m}$ ili $5,0 \mu\text{m}$.

Napomena: Zahtjevi koji se postavljaju za predskupljače različiti su u USA i EC-u. U USA zahtjevi su da se postupno ograniči skupljanje tako da se ne skuplja 50 % čestica s aerodinamičkim promjerom od $3,5 \mu\text{m}$ i 100 % čestica promjera $10 \mu\text{m}$. U Europskoj uniji odgovarajuće granice su $5 \mu\text{m}$ i $7,1 \mu\text{m}$ [11]. Oba su kriterija priznata u normama Međunarodne organizacije za normizaciju (ISO) [30].

9.3.2 Sveukupni je raspon koncentracije mase u zraku koje pokriva kvarcni piezoelektrični instrument $0,01 \text{mg}/\text{m}^3$ – $10 \text{mg}/\text{m}^3$ s dinamičkim rasponom 100 i pragom otkrivanja od $0,01 \text{mg}/\text{m}^3$. Cjelokupni je raspon koncentracija pokriven mjerilom nefelometrijskoga tipa koji radi s raspršenjem svjetlosti $0,002 \text{mg}/\text{m}^3$ – $200 \text{mg}/\text{m}^3$ s dinamičkim rasponom 1000 i pragom otkrivanja od $0,001 \text{mg}/\text{m}^3$. Raspon koncentracije masa za beta-monitor je $0,1 \text{mg}/\text{m}^3$ – $50 \text{mg}/\text{m}^3$ s dinamičkim rasponom od 20 s impaktorskim uređajem, a $0,01 \text{mg}/\text{m}^3$ – $10 \text{mg}/\text{m}^3$ uz dinamički raspon od 50 do 100 za filtracijski uređaj.

9.3.3 Odziv monitora za prašinu s izravnim očitavanjem ovisi o nekoliko parametara čestica: a) veličini čestica za mjerila koji se temelje na načelu kvarcnoga piezoelektričnog oscilatora i b) veličini i obliku čestica i indeksu loma za mjerila koja rade na načelu raspršenja svjetlosti. Posebice se za mjerila potonjega tipa umjeravanje mora provesti s referencijskim etalonom prašine koji predstavlja terenske uvjete. Gravimetrijsko referencijsko mjerenje dobiveno s usporednim skupom filtara može biti uputno za oba tipa.

9.3.4 Neka nefelometrijska mjerila uključuju i referencijske etalone za umjeravanje, ili provjeru raspona, koji se temelje na elementima koji raspršuju svjetlo, a mogu se umetati u mjerilo. Mjerila s beta-smanjivanjem često uključuju umjerni apsorber.

9.3.5 Mjerila za gravimetrijska referencijska mjerenja zahtijevaju: inercijski predskupljač (jedino ako se mjeri respirabilna veličinska frakcija čestica), držač filtra s filtrom membranskog tipa, pumpom, mjeraćem protoka i nadzornikom protoka i laboratorijsku vagu s mogućnošću mjerenja filtra težine do 100mg s ponovljivošću od $\pm 0,05 \text{mg}$ ili boljom.

9.3.6 Druga je mogućnost umjeravanja održavanje referencijskoga etalonskog monitora za prašinu u pokretnom ili nepokretnom laboratoriju s kojim se mogu uspoređivati svi terenski monitori uporabom generatora aerosola.

Napomena: Umjeravanje mjerila na terenu nije uvijek moguće jer usporedni skup filtara nuždan za gravimetrijsko određenje koncentracije prašine ne mora na mjestu s opasnim otpadom dati dostatan uzorak za točno vaganje. U takvim slučajevima mora biti dostupan laboratorijski umjerni postav. On treba uključivati stabilni uređaj za stvaranje aerosola (primjerice mali generator s tekućinskom podlogom i deionizirajućom kolonom) te komoru za miješanje i uzorkovanje kako bi se proizveli uzorci prašine i aerosola za istodobno umjeravanje filteraskog uzorkovača i monitora. Referencijska prašina proizvedena takvim uređajem treba imati svojstva koja su slična onima koja se očekuju za prašinu na mjestu s opasnim otpadom. Ako nije dostupna posebna obavijest o prašini ili nije dostupna obavijest o proizvedenom aerosolu za umjeravanje, mora se upotrijebiti referencijski etalon prašine [12, 13].

9.3.7 Sve površine piezoelektričnog oscilatora i optičke sastavnice mjerila treba povremeno čistiti, a mjerila treba namještati na ništični odziv prema uputama proizvođača.

9.3.8 Odziv monitora za prašinu na ništičnu koncentraciju rutinski se može provjeravati tako da se pročisti čistim filtriranim zrakom. Neka mjerila koja rade na načelu raspršenja svjetlosti imaju mogućnost unutarnjeg pročišćavanja zrakom. Posebno za mjerila nefelometrijskoga tipa treba za svako mjerilo odrediti stabilnost ništice da bi se procijenila njegova ponovljivost i ukupna točnost mjerenja.

10 Opći postupci za umjeravanje i ispitivanje

10.1 Sva prenosiva mjerila koja su uključena u mjerenja kemikalija ispuštenih u zrak trebaju prije uporabe biti umjerena, ispitana i održavana na odgovarajući način u skladu s preporukama proizvođača.

10.2 Rukovatelji trebaju razmotriti može li mjerilo funkcionirati ispravno u raznim ekstremnim atmosferskim i radnim uvjetima na terenu, kao što su niske i visoke temperature, čisti i prašni okoliš, niska i visoka vlažnost, kiša i snijeg, jaki i burni vjetrovi. Proizvođač treba naznačiti u kojoj mjeri takvi uvjeti rada mogu utjecati na radne značajke mjerila. Pritom mogu pomoći upute za specifikaciju ispitivanja utjecaja okoline dan u međunarodnom dokumentu OIML D 11 "General Requirements for Electronic Measuring Instruments" (Opći zahtjevi na električna mjerila) [31].

10.3 Rukovatelji trebaju razmotriti ta sredstva za terensku provjeru odziva mjerila za motrenje emisija onečišćivača na mjestima s opasnim otpadom i pri ispuštanju zbog nesreće ili incidenta.

10.3.1 Referencijski plinski etalon

Za svaki rad na terenu treba biti dostupan mali spremnik s referencijskim plinom pod tlakom koji se može komercijalno nabaviti, a koji je sljediv do potvrđene referencijske tvari [13, 14]. Takav referencijski plin omogućit će periodične rutinske provjere mjerila i provjeru radnih značajka kad se koncentracija određenoga ciljanog onečišćivača na terenu znatno mijenja.

Napomena: Treba paziti da se izlaganje osoblja štetnim referencijskim plinovima, poput benzena, koji se upotrebljavaju za ispitivanje i umjeravanje svede na najmanju moguću mjeru.

10.3.2 Referencijski plinovi pripremljeni na terenu

Za ispitivanje na terenu referencijski plinski etalon može biti nedostupan. Alternativa bi bila smjestiti poznatu količinu visokohlapljivoga organskog spoja poput toluena u spremnik poznatog obujma [21-24]. Takvi referencijski plinovi priređeni na terenu mogu se po potrebi prirediti od više spojeva. Referencijski plin pripremljen na terenu može dati samo kvalitativnu obavijest jer kvantitativni podaci o koncentracijama ovise o poznavanju temperature i tlaka pri kojima je takav referencijski plin upotrijebljen.

10.3.3 Osnovna provjera rada

Pod nekim uvjetima referencijski plin neće biti dostupan ili ga neće biti moguće pripremiti za utvrđivanje stanja

mjerila na terenu. U takvim slučajevima treba prije uporabe mjerila upotrijebiti tvar ili spoj koji daju pozitivan odziv mjerila. Tvari ili spojevi koji su dostupni za tu svrhu su primjerice: benzin, flomasteri, dim cigarete i ispuh vozila. Takvoj se osnovnoj provjeri umjesto preporuka iz točki 10.3.1. ili 10.3.2. treba pribjeći samo u krajnjem slučaju. Kvantitativnim podacima dobivenim u terenskim mjerenjima ne treba vjerovati ako mjerilo nije provjereno uporabom postupaka opisanih u točkama 10.3.1. ili 10.3.2..

10.4 Za svako mjerilo treba bilježiti u dnevnik postupke i rezultate umjeravanja i provjera. Taj dnevnik treba sadržavati dostatan broj pojedinosti o povijesti rada mjerila da bi se mogao razviti odgovarajući raspored održavanja. Mjerilo treba umjeriti nakon održavanja ili popravka.

10.5 Za svako mjerilo treba voditi nadzorni grafikon kako bi se utvrdilo jesu li njegove radne značajke nakon umjeravanja unutar statističkog nadzora [15, 16].

Dodatak A

Popis kratica

- DIA – detektor s ionizacijom argona
- DUE – detektor s uхватom elektrona
- GI – granica izlaganja
- DPI – detektor s plamenom ionizacijom
- PK – plinski kromatograf
- NDK – najveća dopuštena koncentracija
- GDI – granica dopuštenog izlaganja
- FID – fotoionizacijsko okrivalo
- AUUG – analizatori ukupnog ugljikovodika
- GVP – granična vrijednost praga
- VPP – vremenski ponderiran prosjek

Uputnice

- [1] Taylor, J.K. and Stanley, T. W. eds. *Quality Assurance for Environmental Measurements*, American Society for Testing and Materials Special Pub. 867, PCN 04867000-16 ASTM, Philadelphia, PA (1985). ISBN-0-8031-0224-0.
- [2] American Chemical Society Committee on Environmental Improvement, *Principles of Environmental Analysis*, Analytical Chemistry, 55:2210-2218 (1983). ISSN-0003-2700.
- [3] Levine, S.P. and Martin, W.F. eds. *Protecting Personnel at Hazardous Waste Sites*, Butterworths, Woburn, Mass.(1985). ISBN-0-250-40642-X.
- [4] *Standard Operating Safety Guides (for Use at Hazardous Waste Sites)*, U.S. Environmental Protection Agency (OERP-HRSD-ERT), (1984).
- [5] *Occupational Safety and Health Guidance Manual for Hazardous Waste Activities*, U.S. Department of Health and Human Services (PHS/CDC/NIOSH) Pub. 85-115, Washington, D.C. (1985).
- [6] *Hazardous Waste Operations and Response*, 29 Code of Federal Regulations 1910.120, 52 (153) 29620-29654 (August 10, 1987).
- [7] Crowhurst, D., *Measurement of Gas Emissions from Contaminated Land*, Building Research Establishment (BRE) Report No. ISBN-0-85125-246X, BRE, Garston, Watford WDZ-7JR, UK (1987)
- [8] Lioy, P.J. and Lioy, M.J.Y. eds. *Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants*, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio (1983).
- [9] *Encyclopedia of Occupational Health and Safety*, International Labor Office (ILO) (1983).
- [10] *Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1986-1987*, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio (1986). ISBN-0-9367212-81-3.
- [11] Cook, W.A., *Occupational Exposure Limits-Worldwide*, American Industrial Hygiene Association, Akron, Ohio (1987). ISBN-0-932627-27-7.
- [12] Joint Working Group of BIPM, IEC, ISO and OIML, *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*, ISO (1984 and amendments 1987).
- [13] McKenzie, ed., *NIST Standard Reference Materials Catalog 1990-1991*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA.
- [14] ISO, *Directory of Certified Reference Materials*, Latest Edition.
- [15] Provost, L.P. and Elder, R.S., *Choosing Cost-Effective QA/QC Programs for Chemical Analysis*, U.S. Environmental Protection Agency PA/600/4-85/056; National Technical Information Services PB85.241461 (1985).
- [16] Wernimont, G., *Use of Control Charts in the Analytical Laboratory*, Industrial and Engineering Chemistry, 18:587-592 (1946). ISSN-0019-7866.
- [17] *Direct Reading Colorimetric Indicator Tubes Manual*, American Industrial Hygiene Association, Akron, Ohio (1976). ISBN-0-932627-07-2.
- [18] ASTM D4490-85, Standard Practice for "Measuring the Concentration of Vapors using Detector Tubes", Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.03, ASTM, Philadelphia (1986). ISBN-0-8031-1360-9.
- [19] King, M.V., Eller, P.M. and Costello, R.J., *A Quantitative Sampling Device for Use at Hazardous Waste Sites*, American Hygiene Association Journal, 44:615-618 (1983) ISSN-0002-8894.
- [20] Collings, A.J. *Performance Standard for Detector Tube Units Used to Monitor Gases and Vapours in Working Areas*, Pure and Applied Chemistry, 54:1763-1767 (1982). ISSN-0033-4545.
- [21] Dixon, S.W., et al., *A Multiconcentration Controlled Test Atmosphere System for Calibration Studies*, American Industrial Hygiene Association Journal, 45:99-104 (1984). ISSN-0002-8894.
- [22] Woodfin, W.J., *Gas and Vapor Generating Systems for Laboratories*, U.S. Department of Health and Human Services (PHS/CDC/NIOSH)Pub.84-113, Cincinnati, Ohio (1984).
- [23] Lechnitz, K., et al., *Calibrating Test Gases for Calibration Methods Used in Environmental Analysis*, Pure and Applied Chemistry, 55(7):1239-1250 (1983). ISSN-0033-4545.
- [24] ISO Standard 6141:1984, *Gas Analysis - Calibration Gas Mixtures - Certificate of Mixture Preparation*.
- [25] Wiley, M.A. and McCammon, C.S. Jr., *Evaluation of Direct Reading Hydrocarbon Meters (Flame Ionization, Photoionization and IR)*, U.S. Department of Health and Human Services (NIOSH) Pub. 76-166 (April 1976).
- [26] *Manual of Recommended Practice for Combustible Gas Indicators and Portable, Direct Reading Hydrocarbon Detectors*, American Industrial Hygiene Association, Akron, Ohio (1980). ISSN-0002-8894.
- [27] Levine, S.P., Gonzalez, J.A. and Kring, E.V, *A Dynamic Vapor Exposure System for Evaluating Passive Dosimeters*, American Industrial Hygiene Association Journal, 47:347-353 (1986).
- [28] Berkeley, R.E., *Evaluation of a Portable Photoionization Gas Chromatograph for Analysis of Toxic Organic Pollutants in Ambient Air*, U.S. Environmental protection Agency (EMSL-RTP) EPA/600/54-86/041 (1987).
- [29] Samimi, B.S. *Calibration of (Portable Infrared) Gas Analyzers: Extent of Vapor Loss Within a Closed Loop Calibration System*, American Industrial Hygiene Association Journal, 44:40-45 (1983)
- [30] ISO Technical Report 7708:1983, *Air Quality Portable Size Fraction Definitions for Health-Related Sampling*.
- [31] OIML International Document D 11 (1986), *General Requirements for Electronic Measuring Instruments*.