

راهنمای نمونه برداری و آنالیز آلاینده‌های شیمیایی محیط کار (جلد ۶)



وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی
معاونت بهداشت
مرکز سلامت محیط و کار

(مطابق با آخرین ویرایش کتابچه راهنمای روش‌های آنالیز NIOSH)

ترجمه و تدوین:

گروه عوامل شیمیایی و سموم

مرکز سلامت محیط و کار

وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی

سال ۱۴۰۴







- عنوان و نام پدیدآور : راهنمای نمونه برداری و آنالیز آلاینده های شیمیایی محیط کار (جلد ۶) : مطابق با آخرین ویرایش کتابچه راهنمای روش های ارزیابی NIOSH/ نویسنده جعفر جندقی... [و دیگران]؛ ترجمه و تدوین گروه عوامل شیمیایی و سموم مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی.
- مشخصات نشر : تهران: وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، ۱۴۰۴.
- مشخصات ظاهری : ۱۱۲ ص.: جدول.
- شابک دوره : ۹-۷۰-۵۹۶۴-۶۲۲-۹۷۸
- شابک جلد ۶ : ۱-۷۶-۵۹۶۴-۶۲۲-۹۷۸
- وضعیت فهرست نویسی : فیپا
- نویسندگان : جعفر جندقی، فریده گل بابایی، فاطمه صادقی گلوردی، فاطمه بهبویه جوزم، نفیسه نصیرزاده، سقراط عمری شکفتیک، منیره خادم، منوچهر مهربان، حامد حمیدی پور، سمیه حسن پور، بهناز شفیعی، محسن زاهدی، روح اله امینی
- یادداشت : کتابنامه.
- موضوع : آلاینده ها -- تجزیه و آزمایش
Pollutants -- Analysis
آلاینده ها
Pollutants
- شناسه افزوده : جندقی، جعفر، ۱۳۴۷-
- شناسه افزوده : ایران. وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی. مرکز سلامت محیط و کار. گروه عوامل شیمیایی و سموم
- شناسه افزوده : ایران. وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی
- شناسه افزوده : Iran. Ministry of Health and Medical Education
- رده بندی کنگره : ۱۹۳TD
- رده بندی دیویی : ۶۲۸/۵۲
- شماره کتابشناسی ملی : ۱۰۰۹۲۷۲۰
- اطلاعات رکورد کتابشناسی : فیپا

اعضای گروه ترجمه، تدوین و ویرایش

نام و نام خانوادگی	سمت
دکتر جعفر جندقی	مسئول طرح
دکتر فریده گلبابایی	ناظر طرح
دکتر فاطمه صادقی گلوردی	مجری طرح
مهندس فاطمه بهبویه	مجری طرح
مهندس سقراط عمری شکفتیک	مترجم و ویراستار
دکتر نفیسه نصیرزاده	مترجم و ویراستار
دکتر منیره خادم	مترجم و ویراستار
مهندس منوچهر مهربان	مترجم
مهندس حامد حمیدی پور	مترجم
مهندس سمیه حسن پور	مترجم
مهندس بهناز شفیعی	مترجم
مهندس محسن زاهدی	مترجم
مهندس روح اله امینی	مترجم

درباره کتاب راهنمای روش‌های آنالیز NIOSH:

موسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی^۱ (NIOSH) یک آژانس فدرال در ایالات متحده بوده؛ که مسئول انجام تحقیقات و ارائه توصیه‌هایی برای پیشگیری از آسیب‌ها و بیماری‌های ناشی از کار است. NIOSH بخشی از مرکز کنترل و پیشگیری از بیماری^۲ (CDC) در دپارتمان سلامت و خدمات انسانی ایالات متحده می‌باشد. راهنمای روش‌های ارزیابی NIOSH (NMAM)^۳ مجموعه‌ای از روش‌های نمونه‌برداری و آنالیز معتبری بوده که در سطح جهان برای ارزیابی مواجهه‌های شغلی در زمینه بهداشت صنعتی (شغلی) و یا بهداشت حرفه‌ای استفاده می‌شود. روش‌هایی که در NMAM منتشر شده‌اند، با توجه به اهداف مواجهه در محیط‌های کاری، ارزیابی و اعتبارسنجی می‌شوند. روش‌های NIOSH در درجه اول به نمونه‌برداری و ارزیابی هوای محل کار می‌پردازند، اما NMAM برای نمونه‌های بیولوژیکی، سطحی، پوستی و فله‌ای نیز راهنماهایی را پیشنهاد می‌کند. در NMAM، به‌غیر از خود روش‌ها، فصل‌هایی وجود دارد که پیش‌زمینه و راهنمایی را ارائه می‌نماید؛ که تعدادی دیگر از موضوعات را نیز پوشش می‌دهد. این فصول؛ برای افرادی که از روش‌های NIOSH استفاده می‌کنند؛ اطلاعات ارزشمندی را درباره تضمین کیفیت، راهنمای نمونه‌برداری، توسعه و ارزیابی روش، جمع‌آوری آئروسول و ... فراهم می‌کنند. همچنین فصل‌های NMAM منبع مناسبی را ارائه می‌کنند؛ که اغلب می‌توانند اطلاعات فنی موجود در جاهای دیگر متن‌ها را تقویت نمایند. این راهنماها به طور مداوم به‌روزرسانی می‌گردد، زیرا این روش‌ها یا تجدیدنظر شده و یا روش‌های جدیدتری ایجاد می‌شوند. NMAM به صورت آنلاین در صفحه وب (www.cdc.gov/niosh/nmam) NIOSH منتشر شده و در سراسر جهان به صورت آنلاین و رایگان در دسترس است. کاربران می‌توانند برای اطلاع از جدیدترین روش‌ها و فصل‌های راهنمای نمونه‌برداری و آنالیز به وبسایت فوق مراجعه نمایند.

¹. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)

². Centers for Disease Control and Prevention (CDC)

³. The NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)

پیشگفتار:

همگام با پیشرفت تکنولوژی و استفاده روز افزون از مواد شیمیایی در محیط کار، بروز اثرات نامطلوب ناشی از مواجهه با آنها نیز در میان شاغلین افزایش یافته است. به منظور کنترل مواجهه و کاهش اثرات نامطلوب ناشی از مواجهه با این مواد، لازم است پس از شناسایی، به ارزیابی خطرات و ریسک‌های بهداشتی ناشی از آنها پرداخته شود. بخش مهمی از فرآیند ارزیابی، اندازه‌گیری و تعیین مقدار کمی مواد شیمیایی است؛ که مطابق با روش‌های استاندارد ملی و بین‌المللی ارائه شده توسط سازمان‌های مرتبط انجام می‌گیرد. با توجه به این امر، در مجموعه حاضر روش‌های اندازه‌گیری و ارزیابی مهم‌ترین مواد شیمیایی مورد استفاده در محیط‌های کاری ارائه می‌شود؛ که می‌تواند مورد استفاده کارشناسان بهداشت حرفه‌ای فعال در زمینه‌های بازرسی، بخش خصوصی، صنایع و نیز کارشناسان آزمایشگاه‌های بهداشت حرفه‌ای قرار گیرد.

در تدوین این راهنما ضمن بهره‌گیری از آخرین دستاوردهای علمی، از تجربه کارشناسان و متخصصین حوزه ستادی مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت، اساتید برجسته دانشگاهی و همکاران فعال در حوزه بهداشت حرفه‌ای سراسر کشور استفاده شده است. تمام تلاش مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت این بود که محصولی فاخر و شایسته ارائه نماید؛ تا بتواند توسط همکاران در سراسر کشور و کاربران سایر سازمان‌ها و دستگاه‌های اجرایی و بعضاً عموم مردم قابل استفاده باشد. به هر حال این مجموعه نیز ممکن است دارای نواقص و کاستی‌هایی باشد؛ که بدینوسیله از همه متخصصین، کارشناسان و صاحب‌نظران ارجمند دعوت می‌شود با ارائه نظرات و پیشنهادات خود، ما را در ارتقاء سطح علمی و نزدیکتر کردن هر چه بیشتر محتوای این راهنما به نیازهای روز جامعه یاری نمایند؛ تا در ویراست‌های بعدی بکار گرفته شود.

به منظور دسترسی بهتر کاربران به این مجموعه، فایل الکترونیکی این راهنما بر روی تارگه‌های وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی (وبدا) و مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت قرار گرفته و تنها نسخه‌های بسیار محدودی از آنها به چاپ رسیده است. برخود وظیفه می‌دانیم که از زحمات تمام دست‌اندرکاران کارگروه ترجمه، تدوین و انتشار این راهنما، صمیمانه تشکر و قدردانی نموده و پیشاپیش از تمامی کسانی که با ارائه پیشنهادات اصلاحی خود، ما را در بهبود کیفیت این مجموعه یاری خواهند نمود؛ صمیمانه سپاسگزاریم.

دکتر جعفر جندقی

رئیس مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت

مقدمه مترجمان

تغییر در شیوه زندگی، نیاز به محصولات جدید و استفاده از تکنولوژی‌های نو، سبب گردیده؛ که فهرست مواد شیمیایی مورد مصرف در صنعت روز به روز فزونی یابد. علیرغم پیشرفت‌های علمی بشر در مورد شناخت و آگاهی از اثرات سوء مواد شیمیایی، در بسیاری از موارد، دانش انسانی در مورد آن‌ها محدود می‌باشد. از این رو لازم است نسبت به پایش مواجهه شاغلین و ثبت آن‌ها اقدام گردد، تا بتوان در مقاطع زمانی مختلف همزمان با پایش‌های بیولوژیکی، داده‌ها و اطلاعات جمع‌آوری شده را به کمک متخصصین اپیدمیولوژی شغلی مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. این داده‌ها همچنین می‌توانند ما را در بازنگری صحیح حدود مجاز مواجهه شغلی در آینده یاری نمایند. به منظور دستیابی به این هدف، همسان‌سازی روش‌های سنجش در سطح کشور، یک ضرورت دانسته می‌شود؛ تا بتوان با اطمینان نسبت به تحلیل نتایج سنجش و ارتباط آن با پایش‌های بیولوژیکی و اثرات زیان‌آور مواد شیمیایی در بین شاغلین اقدام نمود.

این راهنما شامل هشت جلد می‌باشد که روش‌های نمونه‌برداری، آماده‌سازی و تجزیه نمونه‌های هوا، برای تعداد قابل توجهی از ترکیبات شیمیایی در آن‌ها ارائه شده است. در ابتدای هر جلد از کتاب، سرفصل کلی تمامی جلدها آورده شده است؛ تا کاربران بتوانند با مراجعه به هر جلد، روش مورد نظر خود را پیدا کرده و به آن استفاده نمایند. همچنین واژه‌نامه‌ای در انتهای تمامی جلدها تهیه شده است؛ که به ارائه اطلاعات درباره واژه‌ها، عبارات و اصطلاحات ارائه شده در این راهنما می‌پردازد. امید است بتوان در آینده، نسبت به تکمیل این راهنما و ارائه روش‌های معتبر در نمونه‌برداری و سنجش برای سایر ترکیبات شیمیایی و نیز بازنگری این مجموعه اقدام گردد.

سرفصل‌ها

جلد اول	جلد دوم
- مقدمه - هدف و دامنه - نحوه استفاده از راهنمای روش‌های نمونه‌برداری و آنالیز NIOSH - توسعه و ارزیابی روش‌ها - عدم قطعیت اندازه‌گیری و محدوده دقت روش NIOSH - ملاحظات کلی برای نمونه‌برداری از آلاینده‌های موجود در هوا - فاکتورهای موثر بر نمونه‌برداری آئروسول‌ها - نمونه‌برداری و خصوصیات بیوآئروسول‌ها	- اندازه منافذ فیلتر و جمع‌آوری نمونه آئروسول - سنجش الیاف - نمونه‌برداری از فلزات و آنالیز ترکیبات محلول فلزی - پایش دود ناشی از گازوئیل در محیط‌های کار - آنالیز نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف موجود بر روی فیلترهای استرسلولزی مخلوط با میکروسکوپ الکترونی انتقالی - واژه نامه اختصارات، تعاریف و نمادها
جلد سوم (روش‌ها)	جلد چهارم (روش‌ها)
- ذراتی که در جای دیگر طبقه‌بندی نشده‌اند/ ذرات کل - وینیل استات - ترکیبات نیتروآروماتیک - اسید کلرواستیک - p-کلروفنول - فرمالدهید - کتون - آنیسیدین - متیل بروماید - گلو تارآلدهید - والرالدهید	- گازهای آلی و معدنی با طیف سنجی FTIR - ترکیبات آلی فرار از، C1-C10/ روش کانیستر - هیدروکینون - تیرام - روتنون - پیرتروم - بنزویل پروکساید - استریکنین - آرسنیک آلی - p- نیتروآنلین - ذرات دیزل (به عنوان کربن عنصری) - کربن سیاه - ترکیبات آلی قلع - بنزیدین و ۳،۳- دی متیل بنزیدین - سیالات فلزکاری (MWF)
جلد پنجم (روش‌ها)	
- کلریدهای متیل قلع - آفت‌کش‌های ارگانوفسفره - آفت‌کش‌های آلی نیتروژن - فرمالدئید روی گرد و غبار (چوب یا پارچه) - آرسین - فسفین - هیدروژن سیانید	- سولفوریل فلوراید - عناصر با استفاده از ICP (هضم با مایکروویو) - آمونیاک - سرب - مونوکسید کربن - عناصر با استفاده از ICP (هضم با مایکروویو) - عناصر با نمونه‌بردار کپسول داخلی سلولزی - آزبست و سایر الیاف با PCM

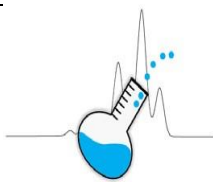
جلد ششم (روش‌ها)	جلد هفتم (روش‌ها)
- اکسید روی - کروم شش ظرفیتی - کروم شش ظرفیتی - سیلیس کریستالی قابل استنشاق، توسط دستگاه مادون قرمز - کوارتز در گرد و غبار معدن ذغال سنگ قابل تنفس، توسط IR - کروم شش ظرفیتی بوسیله یون کروماتوگرافی - سرب - کروم شش ظرفیتی توسط اسپکتروفتومتری قابل حمل میدانی - بریلیم در هوا به وسیله فلورومتری - ذرات فلوراید و اسید هیدروفلوریک - اسیدهای فرار با کروماتوگرافی یونی - اسیدهای غیر فرار (اسید سولفوریک و اسید فسفریک) - تولوئن در خون - عناصر در بافت - فلوراید در ادرار - ۵ و ۲ هگزاندیون در ادرار - استن و متیل اتیل کتون در ادرار - تری کلرید بوتیلتن در ادرار - O- کرزول در ادرار	- S- بنزیل مرکپتوریک اسید و S-فنیل مرکپتوریک اسید در ادرار - ۳- برومو پروپیونیک اسید در ادرار - تری کلرواستیک اسید در ادرار - آزبست (کریزوتایل) - متامفتامین و مواد مخدر غیرقانونی، پیش سازها - متامفتامین و داروهای غیرمجاز - بریلیم در سطح (به روش فلورومتری) - متامفتامین روی سطوح با روش کروماتوگرافی مایع/طیف سنجی جرمی

جلد هشتم (روش‌ها)

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - ان بوتیل گلیسیدیل - ترکیبات نیتروآروماتیک - پارا-کلروبنزوتری فلورید - پروپیلن اکسید - پیریدین - ترپن‌ها - تتراهیدروفوران - ترپانتین - ئیدروکربن‌های هالوژنه - هیدروکربن‌های آروماتیک - ۱، ۱-دی‌کلرو-۱-نیتروآتان - هیدروکربن‌هایی با نقطه جوش ۳۶-۲۱۶ درجه سانتیگراد - آلومینیوم و ترکیبات آن - استیک انیدرید - آمونیاک - کروم شش ظرفیتی - سیلیس کریستالی به روش اسپکتروفتومتری - کروم شش ظرفیتی با اسپکتروفتومتری قابل حمل - متانول - متیلن کلراید | <ul style="list-style-type: none"> - ۱ و ۲- بروموپروپان - ۱، ۲، ۲-تترا بروموآتان - ۱، ۲، ۲-تترا کلروآتان - اسید استیک - استونیتریل - اکریلونیتریل - الکل ترکیب شده - الکل‌های نوع اول - الکل نوع دوم - الکل نوع سوم - الکل نوع چهارم - آلیل کلرید - آمین‌های آروماتیک - ترکیبات اتانول آمین - بتا-کلرو پرین - دی‌کلرودی فلوئورومتان - تری فلوئوروبرومومتان - استرها ی نوع اول - هیدروکربن‌ها - کتون‌های نوع اول - کتون‌های نوع دوم - متیل سلوسولو استات - نفتا |
|--|---|

فهرست مطالب

۱۲.....	اکسید روی
۱۷.....	کروم شش ظرفیتی
۲۲.....	سیلیس کریستالی قابل استنشاق، توسط دستگاه مادون قرمز
۲۸.....	کوارتز در گرد و غبار قابل استنشاق زغال سنگ بوسیله اسپکتروفتومتر مادون قرمز (رسوب مجدد)
۳۵.....	کروم ۶ ظرفیتی بوسیله یون کروماتوگرافی
۴۰.....	سرب
۴۴.....	کروم شش ظرفیتی توسط اسپکتروفتومتری قابل حمل میدانی
۵۰.....	بریلیم در هوا به وسیله فلورومتری
۵۸.....	ذرات فلوراید و اسید هیدروفلوریک به وسیله کروماتوگرافی یونی
۶۸.....	اسیدهای فرار توسط کروماتوگرافی یونی (هیدروژن کلرید، هیدروژن برومید، اسید نیتریک)
۷۰.....	اسیدهای غیر فرار (اسید سولفوریک و اسید فسفریک)
۷۵.....	تولوئن در خون
۸۰.....	عناصر در بافت
۸۶.....	فلوراید در ادرار
۹۰.....	۵۲ و هگزاندیون در ادرار
۹۵.....	استن و متیل اتیلکتون در ادرار
۱۰۱.....	تری کلرید بوتیلتن در ادرار
۱۰۷.....	۰-کرزول در ادرار

	اکسید روی ZINC OXIDE	شماره روش: ۷۵۰۲ ویرایش سوم تاریخ انتشار: شماره ۱: ۱۵ فوریه ۱۹۸۴ شماره ۳: ۲۰ اکتبر ۲۰۱۵
CAS:1314-13-2	RTECS: ZH4810000	فرمول شیمیایی: ZnO وزن مولکولی: ۸۱/۳۸
اسامی مترادف: سفید چینی؛ روی سفید؛ زینکیت ویژگی ها: جامد؛ چگالی ۵/۶۱ g/cm³ در دمای ۲۵ °C، نقطه ذوب ۱۹۷۵ °C نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز OSHA: ۵ mg/m³ (دود، گرد و غبار) - ۱۵ mg/m³ (گرد و غبار کل) NIOSH: ۵ mg/m³ - ۱۵ mg/m³ C برای ۱۵ دقیقه (گرد و غبار) - STEL = ۱۰ mg/m³ (فیوم) -		
سنجش روش آنالیز: پراش پرتو ایکس ترکیبات آنالیت: اکسید روی کریستالی، آنالیز مستقیم از روی فیلتر XRD لوله اشعه ایکس با آند مسی، بهینه شده برای شکاف ۱ درجه، با مونوکروماتور گرافیتی و آشکارساز سوسوزن (سنتیلاتور)، اسکن آهسته، ۰/۰۲ درجه در ۱۰ ثانیه، شدت یکپارچه با تفریق پس زمینه کالیبراسیون: سوسپانسیون اکسید روی در ۲-پروپانول محدوده کالیبراسیون: ۵۰-۲۰۰۰ µg برای هر نمونه حد تشخیص: ۵ µg دقت نمونه بردار: ۰/۱۵ در ۱ mg/m³، ۰/۰۵ برای بیستر از ۲ mg/m³	نمونه برداری نمونه بردار: فیلتر ممبران PVC با پورسایز ۰/۸ µm و قطر mm ۲۵، همراه با فیلتر کاست رو باز دبی: 1 L/min تا 3 L/min حداقل حجم نمونه: ۱۰ لیتر حداکثر حجم نمونه: ۴۰۰ لیتر روش انتقال نمونه: معمول پایداری نمونه: پایدار نمونه های شاهد: ۲ تا ۱۰ نمونه شاهد برای هر نمونه برداری	
احتیاط های ویژه	صحت محدوده مطالعه: ۰/۸ mg/m³ تا ۱۱ mg/m³ [۱ و ۲] تورش: ۲/۷٪ دقت کلی: ۰/۰۹ صحت: ±۲۱/۶	
کاربرد محدوده کاری ۰/۲۵ mg/m³ تا ۱۰ mg/m³ برای نمونه هوای ۲۰۰ لیتری است. این روش بخارات اکسید روی را از گرد و غبار اکسید روی متمایز نمی کند.		

مداخله‌گرها

تداخلات عمده شامل اکسید آهن، روی، دی آمین دی کلروزینک، تری آمونیوم، پنتاکلروزینکات (۳-)، تتراکلروزینکات دی آمونیوم (۲-)، و هگزا هیدرات دی سولفات، روی دی آمونیوم هستند که با استفاده از پیک‌های آنالیت جایگزین می‌توان این تداخلات را رفع نمود. اندازه ذرات بر اندازه‌گیری شدت تأثیر می‌گذارد.

روش‌های دیگر

این روش ترکیبی از روش‌های NIOSH و P & CAM و ۳۱۶S است [۵]. سند معیار حاوی آنالیز عنصری برای روی است [۶].

تجهیزات	مواد شیمیایی مصرفی
۱. نمونه‌بردار: پلی وینیل کلرید (PVC) یا فیلترهای غشایی، با قطر ۲۵ میلی‌متر، اندازه منافذ ۰/۸ - کاست فیلتر سه تکه‌ای. نکته: برای ایجاد رسوب یکنواخت‌تر و جلوگیری از آلودگی فیلتر، در روی کاست‌های روباز، یک درپوش خارجی استفاده نمایید. ۲. پمپ نمونه برداری فردای، ۱ لیتر بر دقیقه تا ۳ لیتر بر دقیقه، با لوله‌های انعطاف پذیر ۳. پمپ نمونه برداری با حجم بالا، ۱۰ لیتر در دقیقه ۴. پراش سنج پودر اشعه ایکس، مجهز به لوله اشعه ایکس با اند مسی و آشکارساز سوسوزن ۵. نمونه مرجع برای نرمالیزه کردن داده‌ها (میکا، سنگ آرکانزاس یا سایر استانداردهای پایدار) ۶. دستگاه فیلتراسیون و فلاسک خلاء با نگهدارنده فیلتر ۲۵ میلی‌متری. ۷. تعادل تحلیلی (۰/۰۱ میلی گرم)، همزن مغناطیسی، حمام یا کاو شگر اولترا سونیک، پیپت‌ها و فلاسک‌های حجمی، خشک کن، بطری‌های معرف با درب شیشه‌ای، اجاق خشک کن، بطری شستشوی پلی اتیلن	۱. اکسید روی با درجه معرف ACS- میانگین اندازه ذرات بین ۰/۵ تا ۱۰ میکرومتر ۲. پروپانول ۳. چسب یا نوار برای محکم کردن فیلترها روی نگهدارنده XRD. ۴. خشک کننده *به اقدامات احتیاطی ویژه مراجعه کنید.

آماده سازی کپسول‌های داخلی قبل از نمونه برداری

نمونه برداری

۱. پمپ نمونه برداری فردی را کالیبره کنید.
۲. نمونه برداری در حالت باز با ۱ لیتر در دقیقه تا ۳ لیتر در دقیقه، برای حجم کل نمونه ۱۰ تا ۴۰۰ لیتر انجام می‌شود. مقدار گرد و غبار نباید از ۲ میلی گرم کل گرد و غبار روی فیلتر تجاوز نماید.
۳. برای شناسایی کیفی، یک نمونه هوا با حجم بالا (۴۰۰ لیتر) با استفاده از یک نمونه‌بردار تمیز و پمپ نمونه‌برداری در همان منطقه‌ای که نمونه‌برداری می‌شود، تهیه نمایید.

آماده سازی نمونه

با استفاده از روش‌های مناسب ایمن، نمونه‌های اصلی و شاهد را روی نگهدارنده‌های XRD سوار کنید.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱. دو سو سپانسیون اکسید روی، در ۲- پروپانول را با وزن کردن ۱۰ میلی گرم و ۵۰ میلی گرم از پودر خشک، با دقت ۰/۰۱ میلی گرم تهیه کنید. سپس با یک بالن ژوژه یک لیتری با دقت با ۲- پروپانول به حجم برسانید.

۲. پودر را با استفاده از پروب یا حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه در ۲-پروپانول معلق کنید. بلافاصله فلاسک را یک همزن مغناطیسی با رویه عایق حرارتی منتقل کنید، و یک مگنت به سوسپانسیون اضافه نمایید. قبل از برداشتن کسری از آن، محلول را تا دمای اتاق خنک نمایید.

۳. با استفاده از سوسپانسیون‌های ۱۰ میلی گرم در لیتر و ۵۰ میلی گرم در لیتر، یک سری فیلتر استاندارد تهیه کنید. با استفاده از پیپت‌های مناسب، تعداد کافی استاندارد را در سه نسخه تهیه نموده، تا محدوده آنالیزی (یا محدوده نمونه در صورت شناخته شدن) را پوشش دهد. * استانداردهای ۲۰ میکروگرم، ۳۰ میکروگرم، ۵۰ میکروگرم، ۱۰۰ میکروگرم، ۲۰۰ میکروگرم و ۵۰۰ میکروگرم معمولاً کافی هستند.

۴. یک فیلتر بر روی دستگاه فیلتر نصب کنید. چند میلی لیتر ۲-پروپانول را روی سطح فیلتر قرار دهید. همزن را خاموش کرده و با دست به شدت تکان دهید. در عرض چند ثانیه پس از نشستن بطری، درب آن را بردارید و مقدار کمی را از مرکز سوسپانسیون خارج کنید. اگر بیش از مقدار مورد نظر برداشت شد، تمام سوسپانسیون را به بطری برگردانید، پیپت را بشویید و خشک کنید. مقدار کمی از محتویات پیپت را به فیلتر انتقال دهید.

۵. پیپت را با چند میلی لیتر ۲-پروپانول بشویید و مایع آبکشی را داخل کیف تخلیه نمایید. شستشو را چندین بار دیگر تکرار کنید.

۶. خلاء را اعمال کنید و به سرعت سوسپانسیون را فیلتر کنید. خلاء را ادامه دهید تا فیلتر خشک شود. برای جلوگیری از ایجاد مزاحمت، کناره‌های کیف را بعد از قرار گرفتن رسوب در محل، شست و شو ندهید. فیلتر را به پایه نمونه XRD منتقل کنید.

۷. اسکن را براساس استاندارد، با استفاده از همان پیک‌های پراش و در شرایط مشابه انجام دهید. شدت‌های حاصل برای استانداردها، در روش زیر نرمال می‌باشند.

۸. پیک‌های مربوط به آنالیت‌های ناشناخته، نمونه مرجع، استاندارد و نمونه‌های خالی را قبل یا بعد از اسکن، تعیین کنید. از یک پیک پراش با شدت بالا استفاده کنید که می‌تواند به سرعت اما با قابلیت تکرار اندازه‌گیری شود (کمتر از ۱٪ S_r). یک ضریب مقیاس نرمال‌سازی مناسب را انتخاب کنید. تقریباً معادل تعداد آنالیت خالص، پیک نمونه مرجع وجود دارد. این فاکتور هرگز تغییر نمی‌کند و باید برای تمام اندازه‌گیری‌های انجام شده بر روی یک پراش سنج خاص استفاده شود. محاسبه و ثبت شدت نرمال شده، برای آنالیت یا پیک در هر نمونه شاهد میدانی و نمونه شاهد نمونه واسطه نمونه‌برداری و استاندارد به شرح زیر است؛

$$\hat{I}_x^0 = \frac{I_x^0}{I_r} N.$$

توجه: نرمال نمودن شدت نمونه مرجع، رانش طولانی مدت در شدت لوله اشعه ایکس را جبران می‌کند. اگر اندازه‌گیری شدت پایدار باشد، نمونه مرجع ممکن است کمتر اجرا شود. در این مورد، شدت خالص آنالیت I_x باید با آخرین شدت مرجع اندازه‌گیری شده نرمال شود. ۹. یک منحنی کالیبراسیون تهیه کنید:

$$(\hat{I}_x^0 \text{ vs. } W \mu\text{g of analyte})$$

توجه: تکرارپذیری ضعیف در هر سطح معین نشان دهنده مشکلاتی در تکنیک آماده سازی نمونه است و باید استانداردهای جدیدی ایجاد شود. داده‌ها باید در امتداد یک خط مستقیم قرار گیرند. انحنا را می‌توان با اصلاحات جذب بر اساس ضریب جذب جرم آنالیت حذف کرد [۷،۸،۹].

۱۰. شیب اولیه، m ، بخش خطی نمودار کالیبراسیون را بر حسب تعداد در میکروگرم نشان می‌دهد. فاصله b خط با محور I_x^0 باید تقریباً صفر باشد.

توجه: یک عرض از مبدا منفی بزرگ نشان دهنده خطا در تعیین پس زمینه است. این ممکن است از اندازه‌گیری نادرست خط مبنا یا تداخل فاز دیگر در زاویه اندازه‌گیری پس زمینه، ناشی شود. یک عرض از مبدا مثبت بزرگ نشان دهنده خطا در تعیین خط پایه یا وجود ناخالصی در پیک اندازه‌گیری شده است.

سنجش

۱۱. یک پراش اشعه ایکس کیفی (محدوده وسیع ۲-تتا) از نمونه قابل تنفس با حجم بالا، برای تعیین حضور اکسید روی و هرگونه تداخل ماتریس تهیه کنید. پیک‌های پراش مورد انتظار به شرح زیر است:

Zinc Oxide Peak (2-Theta Degrees)

Primary	Secondary	Tertiary
36.26	31.75	34.44

۱۲. فیلترهای نمونه را با شدیدترین پیک پراش، بدون تداخل اکسید روی، آنالیز کنید و شدت یکپارچه را تعیین نمایید. پس زمینه هر طرف پیک را با نیمی از زمان استفاده شده برای پیک اسکن، اندازه گیری نمایید و تعداد را از هر طرف برای کل (متوسط) پس زمینه اضافه کنید. موقعیت ۲-تتا را برای هر نمونه تعیین کنید. تعداد خالص یا شدت، I_x ، تفاوت بین تعداد پیک یکپارچه و تعداد کل پس زمینه است. شدت خالص مانند مرحله قبل برای به دست آوردن $I_x^{\wedge}$ نرمال می شود. هر نمونه شاهد میدانی را در همان محدوده ۲ تتا برای آنالیت اسکن کنید. این آنالیزها فقط برای تأیید عدم آلودگی فیلترها انجام می شود. پیک آنالیت باید وجود نداشته باشد.

محاسبات

۱۳. غلظت (C) اکسید روی در نمونه هوا عبارت است از:

$$C = \frac{(I_x^{\wedge} - b)}{mv}$$

$I_x^{\wedge}$: شدت نرمال شده برای پیک نمونه

b: نقطه قطع کردن منحنی کالیبراسیون

m: شیب اولیه نمودار کالیبراسیون (شمارش در هر میکروگرم)

V: حجم هوای نمونه برداری شده (L)

۱۴. در نمونه های پر شده، به ویژه نمونه های غنی از عناصر سنگین، جذب اشعه ایکس ممکن است باعث کاهش شدت و دست کم گرفتن اکسید روی شود. اگر این شک وجود داشته باشد، می توان تصحیح جذب را انجام داد [۸]. فیلترهای اصلی و فیلترهای شاهد برای اندازه گیری XRD بر روی یک صفحه فلزی صاف (زیر لایه) نصب می شوند. بستر باید دارای یک پیک پراش بدون تداخل باشد که همزمان با پیک اکسید روی اندازه گیری می شود. با اندازه گیری پیک بستر در هر دو نمونه اصلی و شاهد، تصحیح جذب مانند روش سیلیکا (روش NIOSH7500) انجام می شود. ضریب تصحیح جذب باید برای هر نمونه از فرمول روش NIOSH7500 محاسبه شود که زوایای پراش را برای بستر خاص انتخاب شده در نظر می گیرد. Altree-Williams از یک فیلتر نقره ای در زیر فیلتر جمع آوری استفاده کرد [۷].

ارزیابی روش

۱۵. در مقایسه این روش با اسپکتروفتومتری جذب اتمی [۳،۴]، ۱۵ فیلتر Gelman DM-800 حاوی اکسید روی در محدوده ۲۵۰ میکروگرم تا ۱۰۰۰ میکروگرم بررسی شد. میانگین درصد اختلاف برای ۱۵ جفت ۲/۷٪ بود. روش S316 با نمونه های تولید شده در محدوده $2/4 \text{ mg/m}^3$ تا $9/9 \text{ mg/m}^3$ اعتبارسنجی شد [۲،۵،۱۰]. مقدار ۰/۰۸۸ برای ۱۸ نمونه ۱۸۰ لیتری جمع آوری شده از آئروسول پیدا شد.

منابع:

- 1- NIOSH [1977]. Zinc oxide in air: P&CAM 222. In: Taylor DG, ed. NIOSH manual of analytical methods. 2nd ed. Vol. 1. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 77- 157-A, available as accession No. PB274845 from NTIS [www.ntis.gov].
- 2- NIOSH [1977]. Backup data report: zinc oxide fume, No. S316. In: Ten NIOSH analytical methods, set 3. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National

- Institute for Occupational Safety and Health, available as accession No. PB275834 from NTIS [www.ntis.gov]. Unpublished.
- 3- Haartz JC, Bolyard ML, Abell MT [1975]. Quantitation of zinc chloride and zinc oxide in airborne samples. Unpublished paper presented at the American Industrial Hygiene Conference, Minneapolis, MN, June 1–6.
 - 4- Dollberg DD, Abell MT, Lange BA [1980]. Occupational health analytical chemistry: quantitation using x-ray powder diffraction. In: Dollberg DD, Verstuyft AW, eds. Analytical techniques in occupational health chemistry. Washington, DC: American Chemical Society, ACS Symposium Series No. 120, pp. 43–65.
 - 6- NIOSH [1978]. Zinc oxide fume: Method S316. In: Taylor DG, ed. NIOSH manual of analytical methods. 2nd ed. Vol. 4. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 78-175, available as accession No. PB83-105437 from NTIS [www.ntis.gov].
 - 7- NIOSH [1975]. Criteria for a recommended standard: occupational exposure to zinc oxide. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 76-104 [www.cdc.gov/niosh/docs/1970/76-104.html].
 - 8- Altree-Williams S, Lee J, Mezin NV [1977]. Quantitative x-ray diffractometry on respirable dust collected on Nuclepore filters. *Ann Occup Hyg* 20(2):109–126.
 - 9- Leroux J, Powers CA [1970]. Direct x-ray diffraction quantitative analysis of quartz in industrial dust films deposited on silver membrane filters. *Occup Health Rev* 21(1):26–34.
 - 10- Williams PP [1959]. Direct quantitative diffractometric analysis. *Anal Chem* 31(11):1842–1844.
 - 11- NIOSH [1980]. Development and validation of methods for sampling and analysis of workplace toxic substances. By Gunderson EC, Anderson CC, Smith RH, Doemeny LJ. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 80-133, available as accession No. PB89-182042 from NTIS [www.ntis.gov].

نویسنده روش:

D. D. Dollberg, Ph.D, and M. T. Abell, NIOSH/DPSE

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

	کروم شش ظرفیتی CHROMIUM, HEXAVALENT	شماره روش: ۷۶۰۰ تاریخ انتشار: شماره ۱: ۱۵ می ۱۹۸۹ شماره ۲: ۲۰ اکتبر ۲۰۱۵
CAS: 18540-29-9 CAS: 13333-82-0	RTECS: GB6262000 RTECS: GB6650000	وزن مولکولی: ۵۲ وزن مولکولی: ۹۹/۹۹ فرمول شیمیایی: Cr(VI) فرمول شیمیایی: CrO₃
اسامی مترادف: بسته به ترکیب متفاوت است. ویژگی ها: عامل اکسید کننده نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز OSHA: ۰/۰۵ mg/m³ - (Cr) - ۰/۱ mg/m³ (CrO₃) NIOSH: ۰/۰۰۰۲ mg/m³ (۸ ساعت)، سرطانزا		
سنجش روش آنالیز: اسپکتروفتومتری جذب مرئی ترکیبات آنالیت: کمپلکس کروم دی فنیل کاربازون کالیبراسیون: محلول های استاندارد کرومات پتاسیم در ۰/۲۵ مول بر لیتر اسید سولفوریک محدوده کالیبراسیون استاندارد: ۰/۲ μg تا ۷ μg در هر نمونه حد تشخیص: ۰/۰۵ μg در هر نمونه دقت نمونه بردار: ۰/۲۹ برای ۰/۳ μg تا ۱/۲ μg در هر نمونه [۳] حلال جداسازی: ۰/۲۵ مول در لیتر اسید سولفوریک یا محلول ۲۰ گرم در لیتر هیدروکسید سدیم و ۳۰ گرم در لیتر کربنات سدیم (به مراحل ۴ و ۵ مراجعه کنید) آشکار ساز: ۵۴۰ نانومتر؛ طول مسیر ۵ سانتی متر	نمونه برداری نمونه بردار: فیلتر غشاء ۰/۵ میکرومتر PVC دبی: 1 L/min to 4 L/min حداقل حجم نمونه برداری: 34 L @ 0.005 mg/m³ حداکثر حجم نمونه: ۴۰۰ لیتر روش انتقال نمونه: معمول پایداری نمونه: آنالیز در عرض ۲ هفته [۱] نمونه های شاهد: ۲ تا ۱۰ نمونه برای هر نمونه برداری	
احتیاط های ویژه NIOSH تمام ترکیبات کروم شش ظرفیتی را مشکوک به سرطان زای شغلی می داند [۴]. اسیدهای غلیظ بسیار خورنده هستند و هیدروکسید سدیم سوز آور است. تمام کار با این ترکیبات باید در زیر هود انجام شود. از محافظ های مناسب، از جمله؛ دستکش، عینک ایمنی و روپوش آزمایشگاهی استفاده گردد. کرومات پتاسیم یک اکسید کننده قوی با خطر آتش سوزی و انفجار، در اثر تماس با مواد قابل احتراق و عوامل کاهنده است.	صحت محدوده مطالعه: ۰/۰۵ mg/m³ تا ۰/۲ mg/m³ برای ۲۲ لیتر نمونه تورش: ۵/۴۸٪ دقت کلی: ۰/۰۸۴ [۲] صحت: ۱۸/۶ ±	
کاربرد محدوده کاری ۰/۰۰۰۴۲ mg/m³ تا ۳/۶ mg/m³ برای نمونه هوای ۴۰۰ لیتری است. این روش ممکن است برای تعیین کروم شش ظرفیتی محلول (با استفاده از محلول استخراج اسیدی) یا کروم شش ظرفیتی نامحلول (با استفاده از محلول استخراج بازی) استفاده شود [۳].		

مداخله گر ها

تداخل های احتمالی با آهن، مس، نیکل و وانادیوم وجود دارد. ۱۰ میکروگرم از هر یک از این عناصر، به دلیل تشکیل کمپلکس های رنگی، باعث جذب نور معادل ۰/۰۲ میکروگرم کروم شش ظرفیتی است. تداخل ناشی از عوامل کاهنده (برای مثال، آهن عنصری، آهن دو ظرفیتی) با استخراج قلیایی به حداقل می رسد (مرحله ۵).

روش های دیگر

این روش ترکیبی از روش های P&CAM 169, S317, P&CAM 319 [۳ و ۱] است. معیارهای کروم شش ظرفیتی [۴] براساس معیارهای روش های جدیدتر برای آنالیز نمونه های هوا، آنالیز نمونه های پاک کردن، و نظارت بیولوژیکی اس

مواد شیمیایی مصرفی	تجهیزات
۱. اسید سولفوریک غلیظ (۹۸٪ کسر جرمی)	۱. نمونه بردار: فیلتر پلی وینیل کلراید (PVC) با اندازه منافذ ۰/۵ میکرومتر و قطر ۳۷ میلی متر در نگهدارنده فیلتر کاست پلی استایرن.
۲. اسید سولفوریک ۳ مول در لیتر (۱۶۷ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ را در یک فلاسک ۱ لیتری به آب اضافه کنید تا رقیق شود).	توجه: برخی از فیلترهای PVC باعث کاهش کروم شش ظرفیتی می شوند. بنابراین تعداد زیادی از فیلترها را برای بازیابی استاندارد کروم شش ظرفیتی بررسی کنید.
۳. محلول استخراج اسیدی؛ اسید سولفوریک ۰/۲۵ مول در لیتر (۱۴ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ را در یک فلاسک ۱ لیتری به آب اضافه کنید تا رقیق شود).	۲. پمپ نمونه برداری فردی؛ دبی ۱ لیتر در دقیقه تا ۴ لیتر در دقیقه، همراه با لوله اتصال انعطاف پذیر.
۴. کربنات سدیم بی آب	۳. ویال؛ سوسوزن، شیشه ۲۰ میلی لیتری، با روکش PTFE
۵. هیدروکسید سدیم	۴. درپوش پیچ
۶. کرومات پتاسیم	۵. انبرک، پلاستیک
۷. محلول دی فنیل کار بازید (۵۰۰ میلی گرم سدیم دی فنیل کار بازید را در ۱۰۰ میلی لیتر استون و ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کنید).	۶. اسپکتروفتومتر؛ UV-visible (۵۴۰ نانومتر)، کووت، طول مسیر ۵ سانتی متر.
۸. کروم شش ظرفیتی استاندارد * ۱۰۰۰ میکروگرم در میلی لیتر (۳,۷۳۵ گرم کرومات پتاسیم را در آب دیونیزه حل کرده تا ۱ لیتر محلول به دست آید؛ یا از محلول موجود در بازار استفاده کنید).	۷. دستگاه فیلتراسیون؛ وکیوم
۹. محلول ذخیره کالبراسیون، * ۱۰ میکروگرم در میلی لیتر (۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر کروم شش ظرفیتی استاندارد را در آب دیونیزه رقیق کنید).	۸. بشر؛ بوروسیلیکات، ۵۰ میلی لیتر
۱۰. محلول استخراج پایه ۲۰ گرم هیدروکسید سدیم و ۳۰ گرم کربنات سدیم را در آب دیونیزه حل کنید، تا ۱ لیتر محلول به دست آید.	۹. شیشه ساعت
۱۱. محلول تمیزکننده ظروف شیشه ای (حجمی از اسید نیتریک غلیظ را به حجم مساوی از آب دیونیزه اضافه کنید).	۱۰. فلاسک های حجمی؛ ۲۵ میلی لیتر، ۱۰۰ میلی لیتر، و ۱۰۰۰ میلی لیتر
۱۲. نیتروژن	۱۱. هیتز؛ ۱۲۰ درجه سانتیگراد تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد
* به اقدامات احتیاطی ویژه مراجعه کنید.	۱۲. میکروپیپت ها؛ ۱۰ میکرو لیتر تا ۱ میلی لیتر
	۱۳. لوله های سانتریفیوژ؛ ۴۰ میلی لیتر، مدرج، با درپوش های پلاستیکی
	۱۴. قیف بوخنر
	۱۵. پیپت؛ TD، ۵ میلی لیتر
	* قبل از استفاده از ظروف، تمام ظروف شیشه ای را با محلول تمیزکننده ظروف شست و شو نمایید.

آماده سازی کپسول های داخلی قبل از نمونه برداری

نمونه برداری

۱. پمپ نمونه برداری را با یک نمونه بردار متصل به آن کالیبره نمایید.
۲. نمونه برداری با سرعت جریان دقیق در محدوده ۱ لیتر در دقیقه تا ۴ لیتر در دقیقه، برای حجم نمونه ۳۴ تا ۴۰۰ لیتر انجام می شود. نباید بارگیری کل گرد و غبار در روی فیلتر از ۱ میلی گرم تجاوز کند.
۳. فیلتر را ظرف ۱ ساعت پس از اتمام نمونه برداری از کاست خارج کرده و در ویال قرار دهید، و سپس به آزمایشگاه ارسال نمایید. فیلتر را با انبرک برداشته و پد پشتیبان را دور بیندازید.

آماده سازی نمونه

توجه: دو روش آماده سازی نمونه در زیر وجود دارد. برای کرومات های محلول یا اسید کرومیک، مرحله ۴ را دنبال کنید. برای کرومات نامحلول یا کروم شش ظرفیتی در حضور آهن، آهن دو ظرفیتی یا سایر عوامل کاهنده، مرحله ۵ را دنبال کنید.

۱. آماده سازی نمونه برای کرومات های محلول و اسید کرومیک.

- (a) فیلترهای شاهد و نمونه را از ویال ها خارج کرده، سپس تا کنید و در لوله های سانتریفیوژ قرار دهید.
- (b) ۶ میلی لیتر تا ۷ میلی لیتر محلول استخراج اسیدی را به هر لوله اضافه نموده و تکان دهید، تا تمام سطوح فیلتر شسته شود. اجازه دهید فیلتر بین ۵ تا ۱۰ دقیقه در لوله باقی بماند [۵].
- (c) فیلتر را با فورسپس پلاستیکی از لوله خارج نموده و تمام سطح را با ۱ تا ۲ میلی لیتر محلول اسیدی اضافی شست و شو دهید و فیلترها را دور بریزید.
- (d) محلول را از طریق فیلتر PVC مرطوب شده در کیف بوخنر فیلتر کنید، تا تداخل گرد و غبار معلق از بین برود. فیلتر را در یک لوله سانتریفیوژ تمیز جمع آوری کنید. بطری را که حاوی فیلتر بود با ۲ تا ۳ میلی لیتر محلول استخراج اسیدی بشویید و داخل کیف بریزید. کیف را بشویید و با ۵ تا ۸ میلی لیتر محلول استخراج اسیدی، فیلتر کنید.
- (e) ۰/۵ میلی لیتر محلول دی فنیل کاربازید را به هر لوله سانتریفیوژ اضافه کنید. حجم کل هر لوله سانتریفیوژ را با محلول استخراج اسیدی به ۲۵ میلی لیتر برسانید. تکان دهید تا مخلوط شود و اجازه دهید رنگ ایجاد شود (حداقل ۲ دقیقه و حداکثر ۴۰ دقیقه [۵]). محلول را به یک کووت تمیز ۵ سانتی متری منتقل کنید و ظرف ۴۰ دقیقه پس از اختلاط آن را آنالیز نمایید (مرحله ۹، ۱۰ و ۱۱).

۲. آماده سازی نمونه برای کرومات های نامحلول و کروم شش ظرفیتی در حضور آهن یا سایر عوامل کاهنده:

توجه: اگر انتظار می رود مقادیر قابل توجهی از کروم سه ظرفیتی وجود داشته باشد، محلول نمونه را با نیتروژن، به مدت ۵ دقیقه، قبل از ادامه، گاز زدایی کنید.

- (a) فیلتر PVC را از بطری خارج نموده، آن را در یک بشر ۵۰ میلی لیتری قرار دهید و ۰/۵ میلی لیتر محلول استخراج پایه به آن اضافه کنید. معرف شاهد را در این مرحله شروع کنید. فضای بالای محلول را در طول فرآیند استخراج با نیتروژن پاک نموده تا از اکسیداسیون کروم سه ظرفیتی جلوگیری شود. ظرف را با یک شیشه ساعت بپوشانید و گهگاهی آن را با چرخش ۳۰ دقیقه تا ۴۵ دقیقه ای تا نزدیک نقطه جوش روی یک هیتر گرم کنید. محلول را بیش از ۴۵ دقیقه بجوشانید یا حرارت ندهید. اجازه ندهید محلول تا حد خشک شدن تبخیر گردد، زیرا ممکن است کروم شش ظرفیتی در اثر واکنش با فیلتر PVC از بین برود. اگر فیلتر به رنگ قهوه ای در آید، نشان می دهد که کروم شش ظرفیتی در این روش از بین رفته است.

- (b) محلول را خنک کرده و با شستشوی آب مقطر به مقدار کمی به یک فلاسک حجمی ۲۵ میلی لیتری منتقل کنید و حجم کل را حدود ۲۰ میلی لیتر نگه دارید.

توجه: اگر محلول کدر است، آن را از طریق یک فیلتر PVC در دستگاه تصفیه خلاء با استفاده از شستشو با آب مقطر فیلتر کنید.

- (c) ۱/۹ میلی لیتر اسید سولفوریک ۳ مول بر لیتر را به فلاسک حجمی اضافه نموده و بچرخانید تا مخلوط شود. احتیاط: از آنجایی که در این روش دی اکسید کربن تشکیل می شود که باعث افزایش فشار در فلاسک می گردد؛ اجازه دهید محلول چند دقیقه بماند تا تشکیل گاز متوقف شود.

(d) ۰/۵ میلی لیتر محلول دی فنیل کاربازید به آن اضافه کنید. با آب مقطر آن را رقیق نموده و چندین بار برعکس کنید تا کاملاً مخلوط شود. تقریباً نیمی از محتویات فلاسک را بریزید، درب ظرف را بسته و آن را به شدت تکان دهید و هر بار برای کاهش فشار، درپوش را بردارید.

توجه: در این مرحله حباب‌هایی از دی اکسید کربن آزاد می‌شود که باعث خوانش و تغییرات زیاد می‌گردد.

(e) مقدار کمی از محلول باقیمانده در فلاسک را به یک کووت ۵ سانتی‌متری منتقل نموده و آنالیز نمایید (مرحله ۹، ۱۰ و ۱۱).

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱. کالیبره کردن روزانه با حداقل شش استاندارد کاری صورت پذیرد. ۶ میلی‌لیتر تا ۷ میلی‌لیتر محلول استخراج اسیدی را به هر یک از فلاسک‌های حجمی ۲۵ میلی‌لیتری منتقل کنید. حداکثر ۰/۷ میلی‌لیتر از محلول کالیبراسیون ۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتری برداشته و به داخل فلاسک‌های حجمی منتقل نمایید. ۰/۵ میلی‌لیتر محلول دی فنیل کاربازید را به هر فلاسک اضافه کنید و محلول استخراج اسیدی را برای رساندن حجم به ۲۵ میلی‌لیتر اضافه کنید. این استانداردهای کاری حاوی حداکثر ۷ میکروگرم کروم شش ظرفیتی می‌باشد.
۲. استانداردهای کاری را همراه با نمونه‌های شاهد آنالیز کنید (مراحل ۹، ۱۰ و ۱۱).
۳. یک نمودار کالیبراسیون [جذب در مقابل میکروگرم کروم شش ظرفیتی] آماده کنید.

سنجش

۱. طول موج اسپکتروفتومتر را روی ۵۴۰ نانومتر تنظیم کنید.
 ۲. با استفاده از یک معرف شاهد، محلول استخراج اسیدی را روی صفر تنظیم کنید.
 ۳. محلول نمونه را به کووت منتقل کرده و میزان جذب را ثبت نمایید.
- نکته ۱: نمونه حاوی ۱/۵ میکروگرم کروم شش ظرفیتی در ۲۵ میلی‌لیتر، جذبی معادل ۰/۲ دارد.
- نکته ۲: اگر مقادیر جذب برای نمونه‌ها بالاتر از حد استاندارد باشد، با استفاده از محلول استخراج اسیدی رقیق شده، این مرحله را تکرار کنید و جذب حاصل را در ضریب رقت مناسب ضرب کنید.

محاسبات

۱. از نمودار کالیبراسیون، جرم کروم شش ظرفیتی را هم در نمونه اصلی و هم در نمونه شاهد براساس μg تعیین کنید.

۲. غلظت (mg/m^3) کروم شش ظرفیتی در حجم هوای نمونه‌برداری شده (L) را محاسبه نمایید.

$$C = \frac{(W-B)}{V} \mu\text{g}/\text{L} \text{ or } \text{mg}/\text{m}^3$$

توجه: اگر غلظت کروم شش ظرفیتی براساس اسید کرومیک (CrO_3) باشد، در ۱/۹۲ ضرب کنید (MW اسید تقسیم بر AW کروم).

ارزیابی روش

P&CAM169 و S317 اساساً یک روش هستند و برای کرومات محلول و اسید کرومیک مناسب می‌باشند. روش S317 با نمونه‌های تولید شده از غبار اسید کرومیک [۲، ۵] و P&CAM169 با نمونه‌های میدانی آزمایش شد [۱، ۶]. P&CAM319 به این دلیل توسعه یافت که روشی برای آنالیز کرومات‌های نامحلول مورد نیاز بود [۳]. این روش با کرومات‌های نامحلول در ماتریس‌هایی مانند رنگ، پرایمر و پودرهای سرمایی آزمایش شد [۳].

دقت، محدوده آنالیز، بازیافت نمونه و غیره برای سه روش ادغام شده به شرح زیر است؛

دقت کلی: ۰/۸۴

اندازه گیری S^{2-} : [۱، ۲، ۳]: ۰/۰۲ تا ۰/۰۴

محدوده آنالیز [۳]: $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ تا $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$

راندمان جمع‌آوری [۵]: ۹۴/۵٪

سرعت نمونه‌برداری [۱، ۳]: ۱/۵ لیتر در دقیقه تا ۲/۵ لیتر در دقیقه

پایداری (دو هفته‌ای) [۱]: ۹۶٪

1. NIOSH [1977]. Chromic acid mist in air: P&CAM 169. In: Taylor DG, ed. NIOSH manual of analytical methods. 2nd ed. Vol. 1. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 77-157-A, available as accession No. PB274845 from NTIS [www.ntis.gov].
2. NIOSH [1977]. Chromic acid and chromates: Method S317. In: Taylor DG, ed. NIOSH manual of analytical methods. 2nd ed. Vol. 3. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 77-157-C, available as accession No. PB276838 from NTIS [www.ntis.gov].
4. NIOSH [1980]. Hexavalent chromium: P&CAM 319. In: Taylor DG, ed. NIOSH manual of analytical methods. 2nd ed. Vol. 6. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 80-125, available as accession No. PB82-157728 from NTIS [www.ntis.gov].
5. NIOSH [2013]. Criteria for a recommended standard: occupational exposure to hexavalent chromium. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2013-128 [www.cdc.gov/niosh/docs/2013-128/]
6. NIOSH [1977]. Backup data report: chromic acid and chromates, No. S317. By Taylor DG, Kupel RE, Bryant JM. In: Documentation of the NIOSH validation tests. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 77-185, available as accession No. PB274248 from NTIS [www.ntis.gov].
7. Abell MT, Carlberg JR [1974]. A simple reliable method for the determination of airborne hexavalent chromium. Am Ind Hyg Assoc J 35(4):229–233.

Martin T. Abell, NIOSH/DPSE; NIOSH method S317 validated under NIOSH Contract CDC-99-74-45.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تأیید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

	شماره روش: ۷۶۰۲ تاریخ انتشار: شماره ۱: ۱۵ فوریه ۱۹۸۴ شماره ۴: ۲۵ جولای ۲۰۱۷
سیلیس کریستالی قابل استنشاق، توسط دستگاه مادون قرمز SILICA, Respirable Crystalline, by IR	
CAS: 14808-60 14464-46-1 15468-32-3	RTECS: VV7330000 (کوارتز) VV7325000 (کریستوبالیت) VV335000 (تری‌دی‌میت)
فرمول شیمیایی: SiO₂ وزن مولکولی: ۶۰/۰۸	
اسامی مترادف: سیلیس آزاد کریستالی، دی اکسید سیلیکون ویژگی‌ها: جامد، دانسیته ۲/۵۶ g / cm^۳، تبدیل کریستالی: کوارتز - α به کوارتز - β در ۵۷۳°C - کوارتز به تری دی‌میت در ۸۶۷°C، تری‌دی‌میت به کریستوبالیت در ۱۴۷۰°C نوع ارزیابی: کامل	
حدود مجاز OSHA: 0.05 mg/m³ NIOSH: 0.05 mg/m³	
سنجش روش سنجش: اسپکتروفتومتر مادون قرمز ترکیبات آنالیت: کوارتز، کریستوبالیت متعادل سازی: کوره یا آشر پلاسما RF کالیبراسیون: کوارتز کریستالی قابل استنشاق تأیید شده، برای مثال NIST SRM 1878b، کریستوبالیت NIST 1879a، رقیق شده و فشرده شده با KBr محدوده کالیبراسیون استاندارد: ۱۰ تا ۱۶ μg حد تشخیص: ۵ μg دقت: کمتر از ۰/۱۵ برای ۳۰ μg از هر نمونه	نمونه برداری نمونه بردار: سیکلون و فیلتر PVC همراه با نگهدارنده فیلتر دبی: حدوداً ۲ تا ۴ لیتر در دقیقه، با توجه به سیکلون استفاده شده حداقل حجم نمونه برداری: ۴۰۰ لیتر حداکثر حجم نمونه: ۱۰۰۰ لیتر (برای گرد و غبار کل کمتر از ۴ میلی گرم) روش انتقال نمونه: معمول پایداری نمونه: پایدار نمونه‌های شاهد: حداقل ۳ نمونه در هر نمونه برداری
احتیاط‌های ویژه در طول فعالیت‌های نمونه برداری، از وسایل حفاظت فردی مناسب استفاده کنید. از دستکش مناسب، محافظ چشم، روپوش آزمایشگاهی در حین آماده سازی و آنالیز و به خصوص هنگام کار با اسیدهای غلیظ استفاده نمایید. توجه داشته باشید که KBr با اسیدهای قوی ناسازگار است. اتانول و ۲-پروپانول قابل اشتعال هستند. از مواجهه استنشاقی با گرد و غبار سیلیس یا بخارات اسیدی خودداری کنید. آماده‌سازی و آنالیز در یک منطقه تمیز و دارای تهویه مناسب انجام شود. در صورت مواجهه پوستی با اسیدها، فوراً از آب فراوان جهت شست‌وشو استفاده نمایید.	صحت محدوده مطالعه: ۵ تا ۱۶۰ μg تورش: بسته به اثرات ماتریکس نمونه متفاوت است. دقت کلی: ۰/۱۸ [۳] صحت: ۱۹٪ ± برای حدود ۴۰-۱۶۰ μg از نمونه. ۳۶٪ ± برای حدود ۱۵ μg از نمونه [۴]

کاربرد

محدوده کاری mg/m^3 ۰/۲۵ تا ۰/۴ برای نمونه هوای ۴۰۰ لیتری یا mg/m^3 ۰/۰۲ تا ۰/۲۵ برای نمونه هوای ۱۰۰۰ لیتری مناسب است. کوارتز و کریستوبالیت دارای باند جذبی پرتو مادون قرمز (IR) در محدوده ۸۰۰ سانتی متر هستند. در صورتی که در نمونه‌ها وجود داشته باشند می‌توانند با هم اندازه‌گیری شوند. تری‌دی‌میت را می‌توان با IR نیز اندازه‌گیری کرد، اما وجود آن در محل کار نادر است [۹-۵].

مداخله‌گرها

سیلیس آمورف، کائولینیت، مسکویت، تالک، آلپیت، ورمیکولیت و سایر مواد معدنی که تابش IR را جذب می‌کنند. طول موج cm^{-1} ۸۰۰ نقطه مداخله‌ای در اندازه‌گیری سیلیس کریستالی قابل استنشاق است [۵، ۱۰] [جدول ۱]. سیلیکات‌هایی که منجر به تداخل می‌شوند، می‌توانند با استفاده از روش پاکسازی اسید فسفریک حذف شوند [۱۱]. کلسیت با بارگیری بیش از ۲۰٪ گرد و غبار می‌تواند در حین خاکستر شدن تداخل منفی با کوارتز ایجاد کند [۱۱، ۱۲]. روش‌های آماده‌سازی نمونه در این روش، این امکان را به حداقل می‌رساند.

روش‌های دیگر

روش NIOSH ۷۶۰۳ نمونه‌برداری و آنالیز سیلیس کریستالی قابل استنشاق را با استفاده از اسپکتروفتومتری مادون قرمز، پس از نمونه‌برداری با فیلتر توصیف می‌کند. روش NIOSH ۷۵۰۰ براساس آنالیز نمونه با X-Ray بوده و یک روش تکمیلی برای آنالیز سیلیس کریستالی قابل استنشاق است. ASTM D7439 یک استاندارد جامع بین‌المللی است که اندازه‌گیری سیلیس کریستالی قابل استنشاق را توسط طیف‌سنجی IR توصیف می‌کند.

تجهیزات

۱. نمونه‌بردار؛
- الف) فیلتر PVC ۳۷ میلی‌متری با منافذ ۵ میکرومتر همراه با پد نگهدارنده
- ب) سیکلون گرد و غبار قابل استنشاق برای دبی ۲ تا ۴ لیتر بر دقیقه
- ج) نگهدارنده سر نمونه‌بردار، برای نگهداری محکم کاست، سیکلون و کوپلر به صورتیکه فقط هوا از ورودی سیکلون وارد شود.
۲. پمپ نمونه‌بردار فردی برای نمونه‌برداری از گرد و غبار قابل استنشاق با قابلیت دبی ۲ تا ۴ لیتر بر دقیقه
۳. طیف سنج مادون قرمز، با وضوح cm^{-1} ۴ یا بهتر
۴. پرس آزمایشگاهی ۱۰ تنی جهت آماده سازی قرص‌های KBr با ۱۳ میلی‌متر قالب قرص KBr
۵. پمپ خلاء
۶. کوره با دمای پایین (RF پلازما)، کفه آلومینیومی، کوره مافل و بوتله‌های چینی
۷. ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌گرم
۸. ملات و هاون عقیق ۵۰ میلی‌متری یا مولایت
۹. میکرواسپاتول فلزی
۱۰. فورسپس غیر دنداندار و غیر مغناطیسی
۱۱. دسیکاتور (خشک کن)

مواد شیمیایی مصرفی

۱. سیلیس کریستالی قابل استنشاق؛ برای مثال NIST SRM 1878b (کوارتز) و NIST 1879a (کریستوبالیت) [۱۵].
۲. برمید پتاسیم KBr
۳. کائولینیت (کائولین)
۴. آب دیونیزه مقاومت $M\Omega\text{-cm}$ ≤ 18
۵. ۲-پروپانول
۶. اتانول ۹۵٪ برای تمیز کردن تجهیزات نمونه‌برداری
۷. اسید کلریدریک (HCl)، ۹٪ وزنی برای ۲۵ میلی‌لیتر و ۳۷٪ وزنی برای ۵۰ میلی‌لیتر. اسید با آب دیونیزه شده مخلوط شده، خنک می‌گردد و به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده می‌شود.
۸. محلول استاندارد استوک برای کالیبراسیون برابر ۰/۵٪ وزنی-وزنی؛ ۵ گرم KBr را به دقت وزن نموده (یک شب در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک گردد) و با ۲۵ میلی‌گرم کوارتز مخلوط کنید. سپس به بطری منتقل نموده و در خشک کن نگهداری شود.

۱۲. برس ۱۳. کاغذ گلاسه ۱۴. تجهیزات لازم برای فیلتراسیون غشایی (۴۷ میلی متر) ۱۵. آون آزمایشگاهی	
آماده سازی کپسول های داخلی قبل از نمونه برداری	
نمونه برداری ۱. پمپ نمونه برداری فردی را کالیبره کنید. از فیلتر هولدر رسانا استفاده نمایید. ۲. نمونه برداری با استفاده از پمپ با سرعت جریان خاص برای یک سیکلون که حدود ۲ لیتر در دقیقه [۱۸] یا ۴ لیتر در دقیقه [۵] برای حجم نمونه کل ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ لیتر جهت جمع آوری گرد و غبار قابل استنشاق (مطابق با ISO ۷۷۰۸ [۱۸])، طراحی شده است. مراقب باشید که فیلتر بیش از حد بارگیری نگردد. توجه ۱: اجازه ندهید که تجهیزات نمونه برداری در هنگام اندازه گیری با سیکلون برعکس شوند. انحراف بیش از حد افقی سیکلون ممکن است باعث رسوب آلاینده از بدنه سیکلون بر روی فیلتر شود. توجه ۲: رنج جریان نمونه برداری بالاتر ممکن است برای طرح های نمونه برداری خاص مناسب باشد [۱۹]. ۳. پس از جمع آوری نمونه ها، نگهدارنده فیلتر را از سیکلون جدا کرده و در نگهدارنده فیلتر قرار دهید. آن را ببینید و در محفظه ای که برای جلوگیری از آسیب در حمل و نقل طراحی شده است، به آزمایشگاه منتقل نمایید.	
آماده سازی نمونه ۴. برای استفاده از نمونه های اصلی و نمونه های شاهد، از یکی از روش های زیر استفاده کنید؛ الف) کوره با دمای پایین (RF پلاسما): فیلترها را از نگهدارنده فیلتر جدا کرده و در ظروف آلومینیومی تمیز و دارای برجسب قرار دهید. نمونه ها را طبق دستورالعمل سازنده خاکستر نمایید. کوره را با دقت به فشار اتمسفر برسانید و ظروف را بردارید. ب) کوره صدا خفه کن: برای نمونه هایی که انتظار می رود حاوی مقدار قابل توجهی کلسیت باشند (بیش از ۲۰٪ از کل گرد و غبار جمع شده)، فیلترها را با HCl ۹٪ وزنی/وزنی شستشو دهید. ج) فیلتر با قطر ۴۷ میلی متر و اندازه منافذ ۰/۵ میکرومتر را استفاده نمایید. فیلتر با قطر ۳۷ میلی متر را خارج کنید. فیلتر را از فیلتر هولدر و وسط فیلتر ۴۷ میلی متری بردارید. یک کیف را روی فریت (شیشه) ببندید تا رسوب گرد و غبار روی فیلتر کاملاً در معرض مواد شستشو قرار گیرد. ۱۰ میلی لیتر HCl ۹٪ و ۵ میلی لیتر ۲-پروپانول اضافه کنید. اجازه دهید به مدت ۵ دقیقه بماند. اسید و الکل را به آرامی داخل کیف بکشید. با آب دیونیزه در سه قسمت ۱۰ میلی لیتری متوالی بشویید. خلاء را آزاد کنید. د) نمونه های فیلتر ۳۷ میلی متری و نمونه های شاهد را در بوتله های چینی قرار دهید، درب آن را شل کنید و خاکستر را در کوره صدا خفه کن به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰۰ °C (در صورت وجود گرافیت ۸۰۰ °C) بگذارید. اجازه دهید به دمای اتاق برسد. ۵. تقریباً ۳۰۰ میلی گرم KBr اضافه کنید و یک شب در دمای ۱۱۰ °C خشک کنید.	
کالیبراسیون و کنترل کیفی ۶. حداقل ۵ قرص KBr استاندارد آماده نمایید. استانداردهای کالیبراسیون باید از سیلیس کریستالی قابل استنشاق تهیه شوند. توجه: استانداردهای سیلیس کریستالی قابل استنشاق شامل NIST SRMs 1878b (کوارتز) و NIST SRMs 1879a (کریستوبالیت) است [۱۵]. استفاده از مواد مرجع ثانویه به عنوان استانداردهای کالیبراسیون در اندازه گیری IR مناسب نیست. الف) ۱۰ تا ۲۰۰ میکروگرم از نمونه های سیلیس کریستالی قابل استنشاق اولیه که حاوی سیلیس کریستالی قابل استنشاق هستند را با صحت ۰/۰۰۱ میلی گرم وزن کنید. ب) ۳۰۰ میلی گرم KBr وزن شده را به آن (با صحت ۰/۰۰۱ میلی گرم) اضافه کنید. قرص KBr را مانند مرحله ۵ آماده نمایید. نسبت وزن قرص نهایی به وزن مواد جامد اضافه شده را محاسبه کنید.	

ج) جذب را در 800 cm^{-1} برای هر نمونه استاندارد موجود در کالیبراسیون اندازه‌گیری کنید. جذب در برابر جرم SiO_2 (μg) را رسم کنید.

۷. اگر نمونه‌ها در دمای پایین خاکستر شدند و کائولینیت در ماتریکس نمونه‌های جمع‌آوری شده وجود داشت، حداقل پنج قرص KBr مختلف حاوی ۱۰۰ تا ۶۰۰ میکروگرم کائولینیت تهیه کنید.

جذب را در 800 cm^{-1} (سیلیس کریستالی قابل استنشاق) و در 915 cm^{-1} (کائولینیت) اندازه‌گیری کنید. از رابطه بین سیلیس کریستالی قابل استنشاق و پیک کائولینیت برای اصلاح مقدار جذب در نمونه‌های در 800 cm^{-1} حاوی کائولینیت استفاده کنید.

۸. از طریق روش‌های آماده‌سازی نمونه، جهت نظارت بر آلودگی و تلفات، فیلترهای شاهد واسطه و فیلترهای حاوی مقادیر شناخته شده از سیلیس (برای مثال کوارتز) را آماده کنید.

توجه: دانش و آموزش ژئوشیمی و کانی‌شناسی به کاربران این روش اکیداً توصیه می‌شود. اگرچه بسیاری از شیمیدانان تحلیلی با طیف‌سنجی IR آشنا هستند (مثلاً همانطور که در آنالیز مواد آلی اشاره می‌شود)، نمونه‌های کانی‌شناسی مانند نمونه‌هایی که حاوی سیلیس کریستالی قابل استنشاق هستند، به دانش بیشتری در زمینه ژئوشیمی و کانی‌شناسی برای تفسیر صحیح طیف‌های IR و محاسبه تداخل‌های ماتریس و تبدیل‌های کانی نیاز دارند.

سنجش

۹. اسپکتروفتومتر مادون قرمز را روی حالت جذب و تنظیمات مناسب برای آنالیز کمی قرار دهید. برای هر اسکن مادون قرمز، یک قرص KBr را در نگهدارنده نمونه قرار داده و طیفی با وضوح 4 cm^{-1} یا بهتر در طیف 400 تا 1000 cm^{-1} به دست آورید. قرص KBr را ۴۵ درجه بچرخانید و دوباره اسکن کنید. بار دیگر تکرار کنید تا ۴ اسکن به دست آید. یک خط پایه مناسب، زیر نوار جذب در 800 cm^{-1} از حدود طیف ۸۲۰ تا ۶۷۰ سانتی متر بکشید. جذب را از 800 cm^{-1} تا حداکثر خط پایه در واحدهای جذب اندازه‌گیری کنید. میانگین چهار مقدار جذب برای هر نمونه قرص KBr را برآورد نمایید.

توجه: اگر پیک در 800 cm^{-1} کوچک باشد، برای افزایش ارتفاع قله، محور عمودی را گسترش دهید.

۱۰. اگر نمونه در دمای پایین خاکستر شد، وجود کائولینیت با یک نوار جذبی با حداکثر 915 cm^{-1} نشان داده می‌شود. یک خط پایه مناسب در زیر نوار جذب در 915 cm^{-1} از تقریباً ۹۶۰ تا 860 cm^{-1} رسم کنید. جذب را از حداکثر 915 cm^{-1} تا سطح پایه اندازه‌گیری کنید.

محاسبات

۱۱. برای تصحیح وجود کائولینیت (در صورت لزوم)، از جذب اندازه‌گیری شده در 915 cm^{-1} (مرحله ۱۰) استفاده کنید و به منحنی کائولینیت (مرحله ۶) مراجعه نمایید تا جذب اصلاح شده برای سیلیس کریستالی در 800 cm^{-1} تعیین شود.

۱۲. اگر اصلاح کائولینیت مورد نیاز نیست، از جذب اندازه‌گیری شده (تصحیح نشده) در 800 cm^{-1} استفاده کنید. وزن (Ws میکروگرم) سیلیس کریستالی قابل استنشاق (برای مثال کوارتز) را از روی نمودار کالیبراسیون تعیین کنید.

۱۳. از وزن سیلیس کریستالی (میکروگرم) غلظت آن ($C = \text{mg/m}^3$) را با توجه به حجم هوای نمونه‌برداری (V) محاسبه نمایید.

$$C (\text{mg/m}^3) = [Ws / V]$$

۱۴. اگر درصد سیلیس کریستالی (%Q) مورد نظر است، وزن سیلیس کریستالی (Ws (μg)) را بر وزن کل نمونه (Wt (μg)) تقسیم کنید؛

$$\%Q = [Ws / Wt] \times 100$$

ارزیابی روش

در مطالعات تجربی مختلف، ارقام تحلیلی برای روش قرص KBr با مادون قرمز، برای سیلیس کریستالی قابل استنشاق [۱۴] خلاصه شده است. جمع‌آوری گرد و غبار بر روی فیلتر با استفاده از سیکلون با سرعت جریان حدود ۲ لیتر در دقیقه، با حجم نمونه‌برداری از ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ لیتر انجام شد. پس از خاکستر کردن نمونه با یک کوره پلاسمایی یا کوره مافلر، مواد باقیمانده با KBr همگن شده و به یک قرص KBr فشرده تبدیل شد. کوارتز اندازه‌گیری شده با سیگنال استاندارد تهیه شده، مقایسه گردید [۲۱] و محدوده آنالیز قابل اجرا از ۳ تا ۹۰۰ میکروگرم در هر نمونه، با حد تشخیص روش تخمینی (MDLs) حدود ۵ میکروگرم یا کمتر بود. برآوردهای دقیق گزارش شده، از نظر انحراف معیار، ۰/۱۵ یا کمتر، برای جرم سیلیس کریستالی در هر نمونه ۳۰ میکروگرمی بود. برای بهینه‌سازی بیشتر روش، تطبیق توزیع

اندازه ذرات با نمونه‌های گرد و غبار سیلیس کریستالی [۲۰] جهت به حداقل رساندن اثر اندازه ذرات بر پاسخ دستگاه FTIR استفاده شده است. روش قرص KBr و سنجش با مادون قرمز برای اندازه‌گیری محتوای سیلیس کریستالی گرد و غبار قابل استنشاق جمع‌آوری شده در مکان‌های مختلف کار، از جمله معادن زغال سنگ [۷،۸،۲۲]، سایت‌های ساختمانی [۲۳]، معادن گرانیت [۹] و معادن طلا [۲۴] استفاده شده است [۳،۲۵،۲۶].

منابع

1. ACGIH [۲۰۱۷] TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
2. Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA) [2017]. GESTIS international limit values, <http://limitvalue.ifa.dguv.de/>.
3. Harper M, Sarkisian K, Andrew M [2014]. Assessment of respirable crystalline silica using Proficiency Analytical Testing results from 2013-2003. J Occup Environ Hyg 11:D157-D163.
4. NIOSH [2016]. Development and evaluation of methods (Chapter ME). By Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Hull RD. In: NIOSH manual of analytical methods, ۹th ed.; Ashley K, O'Connor PF, eds. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication N 151-2014.
5. Ojima J [2003]. Determining crystalline silica in respirable samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences. J Occup Health 103-45:94
6. NIOSH [1977]. Method P&CAM 100 - Quartz in coal dust by infrared spectroscopy. In: Taylor DG, ed. NIOSH manual of analytical methods, ۷nd ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 157-77.
7. Larsen DJ, von Loenhoff LJ, Crable JV [1972]. The quantitative determination of quartz in coal dust by infrared spectroscopy. Am Ind Hyg Assoc J 372-33:367.
8. Dodgson J, Whittaker W [1973]. The determination of quartz in respirable dust samples by infrared spectrophotometry – ۱: The potassium bromide disc method. Ann Occup Hyg 387-16:373.
9. Cares JW, Goldin AS, Lynch JJ, Burgess WA [1973]. The determination of quartz in airborne respirable granite dust by infrared spectrophotometry. Am Ind Hyg Assoc J 305-34:298. Taylor DG, Nenadic CM, Crable JV [1970]. Infrared spectra for mineral identification. Am Ind Hyg Assoc J 108-31:100.
10. Talvitie NA [1951]. Determination of quartz in the presence of silicates using phosphoric acid. Anal Chem 626-23:623
11. NIOSH [2003]. Determination of airborne respirable silica (Chapter R). By Key-Schwartz RJ, Baron PA, Bartley DL, Rice FL, Schlecht PC. In: NIOSH manual of analytical methods, 4th ed.; Schlecht PC, O'Connor PF, eds. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No.113-94.
12. NIOSH [2003]. Methods 7603 and 7500. In: NIOSH manual of analytical methods, 4th ed.; Schlecht PC, O'Connor PF, eds. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No.113-94.
13. ASTM International [2014]. ASTM D7948, Standard test method for measurement of respirable crystalline silica in workplace air by infrared spectrometry. West Conshohocken, PA: ASTM International.
14. NIST [no date]. Standard reference materials (SRMs). Gaithersburg, MD: U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, <https://www.nist.gov>. Date accessed: July 25, 2017. Technology (NIST), Standard Reference Materials (SRMs); www.nist.gov (Accessed August 2016).
15. Stacey P, Mecchia M, Verpaele S, Pretorius C, Key-Schwartz R, Mattenklott M [2014]. Differences between samplers for respirable dust and the analysis of quartz – An international study. In: Silica and Associated Respirable Mineral Particles (ASTM STP 1565); Harper M, Lee T, Eds. W. Conshohocken, PA: ASTM International; pp. 102-73.
16. Lee T, Lee EG, Kim SW, Chisholm W, Kashon M, Harper M [2012]. Quartz measurement in coal dust with high-flow rate samplers – Laboratory study. Ann Occup Hyg 425-56: 413.

17. ISO [1995]. Air quality – Particle size fraction definitions for health-related sampling. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.
18. Verpaele S, Jouret J [2013]. A comparison of the performance of samplers for respirable dust in workplaces and laboratory analysis for respirable quartz. *Ann Occup Hyg* 57-54:62.
19. Stacey P, Kauffer EM, Moulut J-C, Dion C, Beauparlant M, Fernandez P, Key-Schwartz RJ, Friede B, Wake D [2009]. An international comparison of the crystallinity of calibration materials for the analysis of respirable α -quartz using x-ray diffraction and a comparison with results from the infrared KBr disc method. *Ann Occup Hyg* 649-53:639.
20. Lee T, Chisholm WP, Kashon M, Key-Schwartz RJ, Harper M [2013]. Consideration of kaolinite interference correction for quartz measurements in coal mine dust. *J Occup Environ Hyg* 434-10:425.
21. Bandyopadhyay AK [2010]. Determination of quartz content for Indian coals using an FTIR technique. *Int J Coal Geol* 87-81:73.
22. Virji MV, Bello D, Woskie SR, Liu XM, Kalil AJ [2002]. Analysis of quartz by FTIR in air samples of construction *Appl Occup Environ Hyg* 175-17:165
23. Verma DK, Sebestyen A, Julian JA, Muir DCF [1992]. A comparison of two methods of sampling and analysis for free crystalline silica α -quartz. *Appl Occup Environ Hyg* 763-7:758
24. Shulman SA, Groff JH, Abell MT [1992]. Performance of laboratories measuring silica in the Proficiency Analytical Testing program. *Am Ind Hyg Assoc J* 56-53:49. RESPIRABLE CRYSTALLINE SILICA BY IR (KBr Pellet): METHOD 7602, Issue 4, dated ۲۰ July 2017 - Page 7 of 7
25. Stacey P, Tylee B, Bard D, Atkinson R [2003]. The performance of laboratories analyzing α -quartz in the Workplace Analysis Scheme for Proficiency. *Ann Occup Hyg* 277-47:269.

نویسنده روش:

Kevin Ashley, Ph.D., Rosa J. Key-Schwartz, Ph.D., and Martin Harper, Ph.D., CIH, CDC/NIOSH.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

جدول ۱- مواد معدنی باندهای IR مشخصه آنها (۴۵۰-۱۰۰۰ سانتی متر-۱)

Mineral	Major/Interfering Peaks, cm ⁻¹	Identifying Peaks, cm ⁻¹
Quartz	800, 780	694, 512, 467
Cristobalite	798	623, 490
Tridymite	789	617, 476
Amorphous silica	800	464
Kaolinite	795, 754	915, 547, 474
Muscovite	800, 750	535, 481
Mullite	837, 748	556, 468
Pyrophyllite	830, 814	948, 477, 457
Albite	788, 746	726, 652, 598, 470
Montmorillonite	797	918, 668, 526, 470
Daphnite	798, 771	667, 610, 539, 467
Anorthite	760, 730	577, 538, 481
Orthoclase	765, 745, 730	645, 593, 540
Talc	797, 778	668, 641, 620
Vermiculite	810, 755	685, 510

	شماره روش: ۷۶۰۳ تاریخ انتشار: شماره ۱: 15 May 1989 شماره ۴: 25 July 2017 کوارتز در گرد و غبار قابل استنشاق زغال سنگ بوسیله اسپکتروفتومتر مادون قرمز (رسوب مجدد) QUARTZ in Respirable Coal Mine Dust, by IR (Redeposition)	
CAS : 14808-60-7	RTECS: VV7330000 (کوارتز)	فرمول شیمیایی: SiO ₂ وزن مولکولی: ۶۰/۰۸
اسامی مترادف: سیلیس آزاد کریستالی، دی اکسید سیلیکون ویژگی ها: جامد، دانسیته ۲/۶۵ g/cm³، تبدیل کریستالی: کوارتز-α به کوارتز-β در دمای ۵۷۳ °C؛ کوارتز تا تری‌دیمیت در دمای ۸۶۷ °C نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز OSHA: 0.05 mg/m³ NIOSH: 0.05 mg/m³ - مشکوک به سرطان‌زایی		
سنجش روش سنجش: اسپکتروفتومتر مادون قرمز ترکیبات آنالیت: کوارتز متعادل سازی: کوره یا آشر پلاسما RF کالیبراسیون: کوارتز کریستالی قابل استنشاق تأیید شده، برای مثال NIST SRM 1878b، NIST 1879a، در ۲- پروپانول محدوده کالیبراسیون استاندارد: ۱۰ μg تا ۵۰۰ μg [۵-۳-۷] حد تشخیص: ۱ μg [۴-۳] دقت: ۰/۰۰۴ تا ۰/۱ برای ۵۰ μg تا ۲۵۰ μg از هر نمونه [۳-۶]	نمونه برداری نمونه بردار: سیکلون و فیلتر PVC همراه با نگهدارنده فیلتر دبی: حدوداً ۲ تا ۴ لیتر در دقیقه، با توجه به سیکلون استفاده شده حداقل حجم نمونه برداری: ۳۰۰ لیتر یا ۰/۱ mg/m³ حداکثر حجم نمونه: ۱۰۰۰ لیتر (برای گرد و غبار کل کمتر از ۴ میلی گرم) روش انتقال نمونه: معمول پایداری نمونه: پایدار نمونه های شاهد: حداقل ۳ نمونه در هر نمونه برداری	
احتیاط های ویژه در طول نمونه برداری، آماده سازی و آنالیز نمونه از وسایل حفاظت فردی مناسب استفاده کنید. استفاده از دستکش مناسب، محافظ چشم، روپوش آزمایشگاهی و غیره به ویژه هنگام کار با اسیدهای غلیظ ضروری است. اتانول و ۲- پروپانول قابل اشتعال هستند. از مواجهه با گرد و غبار سیلیس یا بخارات اسیدی خودداری کنید. آماده سازی و آنالیز نمونه را در یک منطقه تمیز و دارای تهویه مناسب که به خوبی از هرگونه آلودگی احتمالی دور باشد، انجام دهید. در صورت مواجهه پوستی با اسیدها، فوراً از آب فراوان جهت شست و شو استفاده نمایید.	صحت محدوده مطالعه: ۱۰ μg تا ۵۰۰ μg تورش: بسته به اثرات ماتریکس نمونه متفاوت است. دقت کلی: ۰/۱۸ صحت: ۱۹٪ ± برای حدود ۴۰-۱۶۰ μg از نمونه. ۳۶٪ ± برای حدود ۱۵ μg از نمونه	

کاربرد

محدوده کاری 0.1 mg/m^3 تا 0.5 برای نمونه هوای 1000 لیتری می باشد [۷-۵ و ۳]. این روش در ابتدا به طور خاص برای نمونه های گرد و غبار قابل استنشاق معدن زغال سنگ توسعه داده شد [۱۰-۸ و ۶]. برای ترکیبی از گرد و غبار معدن زغال سنگ مفید است، جایی که تداخل ها را می توان به طور قابل پیش بینی حذف و به حداقل رساند.

مداخله گر ها

سیلیس آمورف، کائولینیت، مسکوویت، تالک، آلبیت، ورمیکولیت و سایر مواد معدنی که تابش IR را جذب می کنند. طول موج 800 cm^{-1} نقطه مداخله ای در اندازه گیری سیلیس کریستالی قابل استنشاق است [۱۱، ۱۲] [جدول ۱]. سیلیکات هایی که منجر به تداخل می شوند، می توانند با استفاده از روش پاکسازی اسید فسفریک حذف شوند [۱۳]. کلسیت با بارگیری بیش از ۲۰٪ گرد و غبار می تواند در حین خاکستر شدن تداخل منفی با کوارتز ایجاد کند [۱۰ و ۱۴]. روش های آماده سازی نمونه در این روش، این امکان را به حداقل می رساند.

روش های دیگر

روش NIOSH ۷۶۰۲ نمونه برداری و آنالیز سیلیس کریستالی قابل استنشاق را با استفاده از اسپکتروفتومتری مادون قرمز، و با قرص KBr توصیف می کند [۱۵]. روش NIOSH ۷۵۰۰ بر اساس آنالیز نمونه با X-Ray بوده و یک روش تکمیلی برای آنالیز کوارتز تو سط IR است. روش MSHA P-7 یک روش مبتنی بر IR برای کوارتز قابل استنشاق است [۱۶]. ASTM D7439 یک استاندارد جامع بین المللی است که اندازه گیری سیلیس کریستالی قابل استنشاق را توسط طیف سنجی IR توصیف می کند [۱۶].

تجهیزات

۱. نمونه بردار؛
- الف) فیلتر PVC ۳۷ میلی متری با منافذ ۵ میکرومتر همراه با پد نگهدارنده
- ب) سیکلون گرد و غبار قابل استنشاق برای دبی ۲ تا ۴ لیتر بر دقیقه
- ج) نگهدارنده سر نمونه بردار، برای نگهداری محکم کاست، سیکلون و کوپلر به صورتیکه فقط هوا از ورودی سیکلون وارد شود.
۲. پمپ نمونه بردار فردی برای نمونه برداری از گرد و غبار قابل استنشاق با قابلیت دبی ۲ تا ۴ لیتر بر دقیقه
۳. طیف سنج مادون قرمز، با وضوح 4 cm^{-1} یا بهتر
۴. دستگاه فیلتراسیون (برای رسوب مجدد نمونه پس از خاکستر شدن) متشکل از تکیه گاه، فلاسک خلاء دارای بازوی جانبی و فیلتراسیون شیشه قیف با پایه باکلیت، قطر داخلی ۱/۸ سانتی متر برای جلوگیری از نشستی، پایه باید به تکیه گاه محکم بسته شود.
۵. فیلترهای مورد استفاده برای استانداردها و رسوب مجدد، پلی پروپیلن (PP) ۴۷ میلی متر با اندازه منافذ ۰/۴۵ میکرومتر
۶. فیلترهای الیاف شیشه ای؛ قطر ۲۵ میلی متر، برای پشتیبان گیری در طول فیلتراسیون

مواد شیمیایی مصرفی

۱. کوارتز تأیید شده، برای مثال، NIST SRM 1878b یا SRM 2952a [۱۷].
۲. کائولینیت CRM؛ برای مثال، موادی که مطابق با الزامات USP# باشند.
۳. آب دیونیزه، مقاومت $\leq 1.8 \text{ M}\Omega\text{-cm}$.
۴. پروپانول
۵. اتانول، ۹۵٪، برای تمیز کردن تجهیزات نمونه برداری
۶. اسید کلریدریک (HCl)، ۲۵٪ وزنی برای ۲۵ میلی لیتر و ۳۷٪ وزنی برای ۵۰ میلی لیتر. اسید با آب دیونیزه شده مخلوط شده، خنک می گردد و به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده می شود.
- نکته: در صورت وجود کلسیت استفاده از کوره الزامی است.
۷. ۱۵ میلی گرم در لیتر محلول استوک برای کالیبراسیون (سوسپانسیون کوارتز در ۲-پروپانول): ۷/۵ میلی گرم کوارتز را به طور دقیق وزن کرده و حدود ۴۰۰ میلی لیتر ۲-پروپانول در یک فلاسک حجمی ۵۰۰ میلی لیتری اضافه کنید.
۸. ۱۰۰ میلی گرم در میلی لیتر سوسپانسیون کائولینیت؛ ۵۰ میلی گرم کائولینیت خشک را با دقت وزن کرده و حدود ۴۰۰ میلی لیتر محلول ۲-پروپانول در یک فلاسک حجمی ۵۰۰ میلی لیتری اضافه نمایید.
۹. خشک کننده
۱۰. اکسیژن تصفیه شده

۷. کیف فیلتراسیون برای تصفیه فیلترها (فقط در صورت استفاده از کوره ضروری است): حدود ۱/۶ سانتی متر و با قطر ۳۷ میلی متر و قطر منافذ ۰/۵ میکرومتر ۸. آشر با دمای پایین (RF پلاسما) و تشت توزین آلومینیومی یا کوره خفه کن و بوته چینی ۱۰ میلی لیتری (با روکش) ۹. ترازو با دقت ۰/۰۱ میلی گرم ۱۰. حمام اولتراسونیک ۱۱. خشک کن ۱۲. بشر ۵۰ میلی لیتری ۱۳. همزن مغناطیسی با رویه عایق ۱۴. فلاسک های حجمی ۵۰۰ میلی لیتری در پوش دار ۱۵. پنس و کاردک فلزی ۱۶. ظروف پتری، برای فیلترهای با قطر ۴۷ میلی متر ۱۷. بطری شوی ۱۸. پیپت در اندازه های مختلف (در صورت نیاز)	
آماده سازی کپسول های داخلی قبل از نمونه برداری	
نمونه برداری ۱. پمپ نمونه برداری فردی را کالیبره کنید. از نگهدارنده های فیلتر رسانا استفاده نمایید. ۲. فیلترها با صحت ۰/۰۱ میلی گرم وزن شوند. ۳. نمونه برداری با استفاده از پمپ با سرعت جریان خاص برای یک سیکلون که حدود ۲ لیتر در دقیقه [۵] یا ۴ لیتر در دقیقه [۵] برای حجم نمونه کل ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ لیتر جهت جمع آوری گرد و غبار قابل استنشاق (مطابق با ISO ۷۷۰۸ [۱۸])، طراحی شده است. مراقب باشید که فیلتر بیش از حد بارگیری نگردد. توجه ۱: اجازه ندهید که تجهیزات نمونه برداری در هنگام اندازه گیری با سیکلون برعکس شوند. انحراف بیش از حد افقی سیکلون ممکن است باعث رسوب آلاینده از بدنه سیکلون بر روی فیلتر شود. توجه ۲: محدوده جریان نمونه برداری بالاتر ممکن است برای طرح های نمونه برداری خاص مناسب باشد [۲۰]. ۴. پس از جمع آوری نمونه ها، نگهدارنده فیلتر را از سیکلون جدا کرده و در نگهدارنده فیلتر قرار دهید. آن را ببینید و در محفظه ای که برای جلوگیری از آسیب در حمل و نقل طراحی شده است، به آزمایشگاه منتقل نمایید.	
آماده سازی نمونه ۵. فیلترها را از نگهدارنده های فیلتر خارج کنید و پس از آماده سازی در شرایط محیطی، فیلترها را با صحت ۰/۰۱ میلی گرم وزن کنید. تفاوت وزن نمونه را برابر $Ws (\mu g)$ در نظر بگیرید. ۶. برای تهیه نمونه های اصلی و شاهد از یکی از روش های زیر استفاده کنید: الف) آشر با دمای پایین (پلاسمای RF): فیلترهای وزن شده را به بشرهای ۵۰ میلی لیتری تمیز منتقل کنید. بشرها را در آشر با دمای پایین قرار دهید. طبق دستورالعمل سازنده، نمونه ها را به مدت ۲ ساعت با توان RF 300 وات و سرعت جریان اکسیژن ۷۵ میلی لیتر در دقیقه خاکستر کنید. آشر را با احتیاط به فشار اتمسفر برسانید، بشرها را بردارید و ۱۵ میلی لیتر ۲-پروپانول را به هر بشر اضافه کنید. ب) کوره صدا خفه کن: برای نمونه هایی که انتظار می رود حاوی مقدار قابل توجهی کلسیت باشند (بیش از ۲۰٪ از کل گرد و غبار جمع شده)، فیلترها را با HCl ۲۵٪ وزنی/وزنی با استفاده از دستگاه فیلتراسیون با ۱/۶ سانتی متر شستشو دهید.	

ج) یک فیلتر فایبرگلاس ۲۵ میلی‌متری را روی ناحیه فریت قیف فیلتر قرار دهید، سپس یک فیلتر PP ۳۷ میلی‌متری با اندازه منافذ ۰/۴۵ میکرومتری را روی فیلتر فایبرگلاس قرار دهید. قیف را روی فریت ببندید و مطمئن شوید که نشتی ندارد. با استفاده از پنس و دستکش، نمونه وزن شده را بردارید و آن را از وسط تا کنید و دوباره به چهار قسمت تا بزنید و فیلتر تا شده را داخل قیف قرار دهید. ۱۰ میلی‌لیتر HCl (v/v) ۲۵٪ و سپس ۵ میلی‌لیتر ۲-پروپانول به آن اضافه کنید. ۵ دقیقه اجازه دهید تا اسید و الکل به آرامی به داخل قیف کشیده شود. در صورت لزوم فیلتر نمونه تا شده را روی سطح فیلتر جمع آوری فشار دهید تا تمام مایعات خارج شود. خلاء را آزاد کنید، هر دو فیلتر را بردارید و در یک بوتله چینی قرار دهید. اجازه دهید در هوا خشک شود.

د) فیلترهای نمونه‌برداری شده و نمونه‌های شاهد را در بوتله‌های چینی قرار دهید، درب آن را شل کنید و خاکستر را در کوره صدا خفه کن به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد (در صورت وجود گرافیت ۸۰۰ درجه سانتیگراد) بگذارید. اجازه دهید تا دمای اتاق خنک شود.

ه) حدود ۳ میلی‌لیتر ۲-پروپانول را به خاکستر داخل هر بوتله اضافه کنید، بوتله را خراش دهید تا همه ذرات آزاد شوند و به طور کمی به محتویات به یک بشیر ۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. بوتله را چندین بار با ۲-پروپانول بشویید و محلول شسته‌شو را به بشیر اضافه کنید. ۲-پروپانول را به ظرف اضافه کنید تا حجم آن به ۱۵ میلی‌لیتر برسد.

۷. باقیمانده نمونه را با استفاده از دستگاه فیلتراسیون با قیف با قطر ۰/۱ سانتی‌متری به شرح زیر ذخیره کنید. با کمی خلاء اعمال شده، یک فیلتر فایبرگلاس ۲۵ میلی‌متری را روی پایه فریت شده قرار دهید. یک فیلتر ۴۷ میلی‌متری PP ۰/۴۵ میکرومتری را از وسط نصف کنید. نیمی از آن را روی دیگری قرار دهید، اضلاع براق به سمت پایین و روی فیلتر فایبرگلاس قرار دهید. نیمه پایینی فیلتر PP را به عنوان نمونه شاهد برای استفاده مرجع در پرتو IR عمل می‌کند. قیف فیلتر را قرار دهید، خلاء را خاموش کنید و اطمینان حاصل کنید که نشتی وجود ندارد. لیوان‌های نمونه را به مدت حداقل ۳۰ ثانیه در حمام اولتراسونیک قرار دهید تا از پراکندگی همگن اطمینان حاصل شود. هر یک از بشیرها را بردارید، آب اضافی آن‌ها را پاک کنید و محلول را به قیف فیلتراسیون منتقل کنید. مجدداً مکش را اعمال کنید و در طول فیلتر کردن، لیوان را دو بار با ۲-پروپانول بشویید تا از انتقال کمی کل محتویات به قیف اطمینان حاصل کنید. برای جلوگیری از ایجاد مانع برای رسوب، سرعت فیلتراسیون را کنترل کنید تا مایع در حین شسته‌شو نزدیک بالای قیف بماند. هنگامی که عمق مایع در قیف به حدود ۴ سانتی‌متر بالای فیلتر رسید، به آرامی آبکشی کنید. داخل قیف را با ۲-پروپانول بشویید. گیره و قیف را بردارید و مراقب باشید که رسوب مزاحم نشود. خلاء را آزاد کنید. ناحیه رسوب را علامت گذاری کنید. این امر به ویژه برای نمونه‌های استاندارد یا رنگ روشن بسیار مهم است. نیمه‌های فیلتر PP را در ظروف پتری قرار دهید و اجازه دهید در هوا خشک شود. فیلتر PP را در ظروف پتری قرار دهید و اجازه دهید در هوا خشک شود.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۸. حداقل ۵ فیلتر کوارتز استاندارد آماده نمایید. استانداردهای کالیبراسیون باید از سیلیس کریستالی قابل استنشاق با خلوص شناخته‌شده و محدوده اندازه ذرات مشخص و همگن تهیه شوند.

توجه: استانداردهای کوارتز مناسب شامل NIST SRMs 1878b (کوارتز) و NIST SRMs 2950 است. استفاده از مواد مرجع ثانویه به عنوان استانداردهای کالیبراسیون در اندازه‌گیری IR مناسب نیست [۱۴].

الف) فلاسک حاوی محلول استوک کالیبراسیون را به مدت ۳۰-۴۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار دهید.

ب) فلاسک را به یک همزن مغناطیسی منتقل کنید و در حالی که فلاسک در دمای اتاق خنک می‌شود، به آرامی هم بزنید. در حین تهیه استانداردهای کالیبراسیون به هم زدن آهسته ادامه دهید.

ج) یک فیلتر PP را به همان روشی که برای ذخیره مجدد نمونه‌ها استفاده می‌شود در دستگاه فیلتراسیون نصب کنید. ۵ میلی‌لیتر ۲-پروپانول را به قیف اضافه نمایید. مقدار کمی از سوسپانسیون کوارتز را از مرکز فلاسک خارج کنید. مایع را به سمت علامت بکشید اما سعی نکنید حجم را با تخلیه پیپت تنظیم کنید. قسمت بیرونی پیپت را با دقت پاک کنید، سپس سوسپانسیون را داخل قیف فیلتر تخلیه نمایید. دیواره داخلی پیپت را با چند میلی‌لیتر ۲-پروپانول بشویید و مواد شسته‌شو را داخل قیف تخلیه کنید. دیواره داخلی پیپت را با چند

میلی لیتر ۲-پروپانول بشوید و مواد شست و شو را داخل کیف تخلیه کنید. استانداردهای کوارتز را به این روش آماده کنید تا محدوده ۱۰ تا ۲۵۰ میکروگرم در هر فیلتر را پوشش دهد.

د) مجموعه دیگری از این استانداردهای کالیبراسیون و نمونه‌های شاهد در مراحل ۶ و ۷ برای نظارت بر آلودگی و تلفات استفاده کنید. توجه: دقت انجام کار به مواردی چون رسوب یکنواخت نمونه‌ها و استانداردهای کالیبراسیون در تمام سطح فیلتر و به دست آوردن مقادیر قابل تکرار از سوسپانسیون کوارتز بستگی دارد. این نیاز به مهارت و تمرین دارد.

منحنی کالیبراسیون کوارتز باید قبل از آنالیز نمونه‌ها به عنوان برر سی توانایی تحلیلگر در تهیه رسوبات یکنواخت آماده شود. تکرارپذیری باید کمتر از ۱۰٪ در استانداردهای کالیبراسیون تکراری با بیش از ۴۰ میکروگرم کوارتز باشد.

۹. اسکن IR را برای هر فیلتر استاندارد با استفاده از نیمه دیگر فیلتر انجام دهید (به بخش سنجش مراجعه کنید). یک نمودار کالیبراسیون جذب در طول موج 800 cm^{-1} رسم کنید.

۱۰. اگر نمونه‌ها در دمای پایین خاکستر شده بودند و کاتولینیت در ماتریس نمونه‌های جمع آوری شده وجود داشت، حداقل پنج فیلتر PP حاوی ۱۰۰ تا ۶۰۰ میکروگرم کاتولینیت تهیه کنید. جذب IR استاندارد را برای کاتولینیت از 1000 cm^{-1} تا 1650 cm^{-1} اندازه‌گیری کنید. نموداری با جذب در 915 cm^{-1} در مقابل جذب در 800 cm^{-1} تهیه کنید. از رابطه بین پیک کوارتز و کاتولینیت برای اصلاح مقدار جذب در نمونه‌های 800 cm^{-1} حاوی کاتولینیت استفاده نمایید [۲۰].

۱۱. برای نظارت بر آلودگی و جلوگیری از از بین رفتن نمونه، فیلترهای شاهد و فیلترهای حاوی مقادیر مشخص کوارتز را از طریق روش‌های آماده‌سازی نمونه، آماده نمایید.

سنجش

۱۲. اسپکتروفتومتر مادون قرمز را روی حالت جذب و تنظیمات مناسب برای آنالیز کمی قرار دهید. برای هر اسکن مادون قرمز، یک نمونه فیلتر PP و یک نمونه فیلتر شاهد قرار دهید و طیفی با وضوح 4 cm^{-1} یا بهتر در طیف 400 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} به دست آورید.

۱۳. یک خط پایه مناسب در زیر نوار جذب در 800 cm^{-1} از حدود 820 cm^{-1} تا 670 cm^{-1} بکشید. جذب را از حداکثر 800 cm^{-1} تا خط پایه در واحدهای جذب اندازه‌گیری کنید.

توجه: اگر پیک در 800 cm^{-1} کوچک است، برای افزایش ارتفاع قله، ordinate را گسترش دهید.

۱۴. اگر نمونه در دمای پایین خاکستر شده باشد، وجود کاتولینیت با یک نوار جذبی با حداکثر 915 cm^{-1} نشان داده می‌شود. یک خط پایه مناسب در زیر نوار جذب در 915 cm^{-1} از حدود 960 cm^{-1} تا 860 cm^{-1} ترسیم کنید. جذب را از حداکثر 915 cm^{-1} تا سطح پایه اندازه‌گیری کنید.

۱۵. نمونه‌های شاهد را آنالیز کنید و در صورت لزوم خط پایه را تصحیح نمایید.

محاسبات

۱۶. برای تصحیح وجود کاتولینیت (در صورت لزوم)، از جذب اندازه‌گیری شده در 915 cm^{-1} استفاده کنید و به منحنی کاتولینیت مراجعه کنید تا جذب تصحیح شده کوارتز را در 800 cm^{-1} تعیین نمایید [۲۱]. در محاسبه غلظت کوارتز موجود در هوا از مقدار جذب در 800 cm^{-1} استفاده کنید.

۱۷. اگر اصلاح برای کاتولینیت لازم نیست، از جذب اندازه‌گیری شده (تصحیح نشده) در 800 cm^{-1} استفاده کنید. وزن (Ws) کوارتز را از نمودار کالیبراسیون بر حسب μg تعیین کنید.

۱۸. از وزن کوارتز، غلظت آن C (mg/m^3) را محاسبه نمایید.

$$C (\text{mg}/\text{m}^3) = [Ws / V]$$

۱۹. اگر درصد سیلیس کریستالی (%Q) مورد نظر است، وزن سیلیس کریستالی (Ws) را بر وزن کل نمونه (Wt) تقسیم کنید:

$$\%Q = [Ws / Wt] \times 100$$

ارزیابی روش

این روش بر اساس روش MSHA P-7 است که به طور مشترک آزمون [۴] و بهینه‌سازی شده است [۶]. ارزیابی بین آزمایشگاهی شامل آزمایش اثرات استفاده از کوره یا آشر پلاسما، مقدار کلسیت یا کاتولینیت در نمونه، زمان خاکستر شدن، pH حلال مورد استفاده برای حذف

کلسیت، حمل و نقل نمونه‌ها و عوامل دیگر بود. هیچ یک از این عوامل اثر آماری معنی‌داری نداشتند. جمع‌آوری فیلتر با استفاده از سیکلون قابل استنشاق با سرعت جریان حدود ۲ تا ۴ لیتر بر دقیقه [۵-۴]. با حجم نمونه‌برداری از ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ لیتر انجام شده است. آنالیز متعاقبا با استفاده از روش رسوب مجدد انجام شد. محدوده آنالیز قابل اجرا از ۳ میکروگرم [۵] تا ۵۰۰ میکروگرم کوارتز در هر نمونه بود [۴،۶]. حد تشخیص تخمینی (MDLs) برابر ۱ تا ۵ میکروگرم یا حتی کمتر [۳] بود. برآوردهای دقیق گزارش شده، از نظر انحراف استاندارد نسبی، ۰/۱ یا کمتر در هر نمونه کوارتز ۲۰-۴۰۰ میکروگرم بود [۶-۳]. روش رسوب مجدد IR به طور گسترده برای اندازه‌گیری محتوای گرد و غبار قابل استنشاق کوارتز جمع‌آوری شده در معادن زغال سنگ استفاده شده است. روش رسوب مجدد در برنامه‌های آزمون تحلیلی مهارت بین آزمایشگاهی با موفقیت انجام شده است [۲۴ و ۲۳ و ۷].

منابع:

1. ACGIH [2017] TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
2. Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA) [۲۰۱۷]. GESTIS international limit values, <http://limitvalue.ifa.dguv.de/>.
3. Farcas D, Lee T, Chisholm WP, Soo J-C, Harper M [2016]. Replacement of filters for respirable quartz measurement in coal mine dust by infrared spectroscopy. J Occup Environ Hyg 13.
4. Anderson CC [1983]. Collaborative test of two methods for determining free silica in airborne dust. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 124-83
5. Lee T, Lee EG, Kim SW, Chisholm WP, Kashon M, Harper M [2012]. Quartz measurement in coal dust with high flow rate samplers – Laboratory study. Ann Occup Hyg 425-56:413.
6. Mine Safety and Health Administration (MSHA) [2013]. Infrared determination of quartz in respirable coal mine dust; Method No. P-۷. Pittsburgh, PA: MSHA.
7. Harper M, Sarkisian K, Andrew M [2014]. Assessment of respirable crystalline silica using Proficiency Analytical Testing results from 2013-2003. J Occup Environ Hyg 11.
8. Larsen DJ, von Loenhoff LJ, Crable JV [1972]. The quantitative determination of quartz in coal dust by infrared spectroscopy. Am Ind Hyg Assoc J 372-33:367.
9. Freedman RW, Toma SZ, Lang HW [1974]. On-filter analysis of quartz in respiratory coal dust by infrared absorption and x-ray diffraction. Am Ind Hyg Assoc J 418-35:411.
10. NIOSH [1977]. Method P&CAM 100 - Quartz in coal dust by infrared spectroscopy. In: Taylor DG, ed. NIOSH manual of analytical methods, 2nd ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 157-77.
11. Taylor DG, Nenadic CM, Crable JV [1970]. Infrared spectra for mineral identification. Am Ind Hyg Assoc J 108-31:1.
12. Ojima J [2003]. Determining crystalline silica in respirable samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences. J Occup Health 103-45:94
13. Talvitie NA [1951]. Determination of quartz in the presence of silicates using phosphoric acid. Anal Chem 626-23:623.
14. NIOSH [2003]. Determination of airborne respirable silica (Chapter R). By Key-Schwartz RJ, Baron PA, Bartley DL, Rice FL, Schlecht PC. In: NIOSH manual of analytical methods, 4th ed.; Schlecht PC, O'Connor PF, eds. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 113-94.
15. NIOSH [2003]. Methods 7603 and 7500. In: NIOSH manual of analytical methods, 4th ed.; Schlecht PC, O'Connor PF, eds. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. ۱۱۳-۹۴. QUARTZ IN RESPIRABLE COAL DUST BY IR (Redeposition): METHOD 7603, Issue 4, dated 25 July 2017 - Page 7 of 8 NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition
16. ASTM International [2014]. ASTM D7948, Standard test method for measurement of respirable crystalline silica in workplace air by infrared spectrometry. West Conshohocken, PA: ASTM International.

17. NIST [no date]. Standard reference materials (SRMs). Gaithersburg, MD: U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, <https://www.nist.gov>. Date accessed: July 25, 2017.
18. Stacey P, Mecchia M, Verpaele S, Pretorius C, Key-Schwartz R, Mattenklott M [2014]. Differences between samplers for respirable dust and the analysis of quartz – An international study. In: Silica and associated respirable mineral particles (ASTM STP 1565); Harper M, Lee T, eds. W. Conshohocken, PA: ASTM International; pp. 102-73.
19. ISO [1995]. Air quality – Particle size fraction definitions for health-related sampling. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.
20. Verpaele S, Jouret J [2013]. A comparison of the performance of samplers for respirable dust in workplaces and laboratory analysis for respirable quartz. *Ann Occup Hyg* 57-54:62.
21. Lee T, Chisholm WP, Kashon M, Key-Schwartz RJ, Harper M [2013]. Consideration of kaolinite interference correction for quartz measurements in coal mine dust. *J Occup Environ Hyg* 434-10:425
22. Ainsworth, SM [2005]. Infrared analysis of respirable coal mine dust for quartz: Thirty five years. *J ASTM Int* 2(4): ۱-۱۳-۱ DOI: 10, 1520/JAI 12231.
23. Shulman SA, Groff JH, Abell MT [1992]. Performance of laboratories measuring silica in the Proficiency Analytical Testing program. *Am Ind Hyg Assoc J* 56-53:49.
24. Stacey P, Tylee B, Bard D, Atkinson R [2003]. The performance of laboratories analyzing α -quartz in the Workplace Analysis Scheme for Proficiency. *Ann Occup Hyg* 277-47: 269.

نویسنده روش:

Kevin Ashley, Ph.D., Rosa J. Key-Schwartz, Ph.D., and Martin Harper, Ph.D., CIH, CDC/NIOSH.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

	شماره روش: ۷۶۰۵ تاریخ انتشار: شماره ۱: ۱۵ مارس ۲۰۰۳ شماره ۲: ۱۰ مارس ۲۰۱۶
کروم ۶ ظرفیتی بوسیله یون کروماتوگرافی CHROMIUM, HEXAVALENT by Ion Chromatography	
CAS:18540-29-9 RTECS:GB6262000	فرمول شیمیایی: Cr(VI) وزن مولکولی: ۹۹/۹۹ (CrO₃) – ۵۲ (Cr)
اسامی مترادف: بسته به ترکیب متفاوت است. کرومات. کروم شش ویژگی ها: عامل اکسید کننده نوع ارزیابی: کامل	
حدود مجاز OSHA: ۰/۰۰۵ mg/m³; C ۰/۱ mg/m³ NIOSH: ۰/۰۰۲ mg/m³ (برای ۸ ساعت)	
سنجش روش سنجش: کروماتوگرافی یونی و تشخیص UV ترکیبات آنالیت: کمپلکس CrO₄^{۲-} دی فنیل کاربازید (DPC) استخراج: ۵ میلی لیتر NaOH ۲ %، Na₂CO₃ ۳% - پس از حرارت دادن تا حجم ۲۵ میلی لیتر رقیق می شود. حجم تزریق: ۱۰۰ میکرولیتر ستون: Dionex NG1 Guard، HPIC- AS7 جدا کننده یا معادل آن فاز متحرک: ۲۵۰ میلی مولار (NH₄)₂SO₄ در ۱۰۰ میلی مولار NH₄OH سرعت جریان: ۱ میلی لیتر بر دقیقه و ۰/۷ میلی لیتر بر دقیقه در ستون پشتی مواد شیمیایی ستون پشتی: ۲۰ میلی مولار DPC، ۱۰% MeOH و ۱ نرمال H₂SO₄ آشکارساز: UV با طول موج ۵۴۰ نانومتر کالیبراسیون: محلول های استاندارد K₂Cr₂O₇ در بافر NaOH-Na₂CO₃ محدوده کالیبراسیون: ۰/۰۵ تا ۲۰ میکروگرم در هر نمونه حد تشخیص: ۰/۰۲ µg در هر نمونه [۳] دقت کلی: ۰/۱۵ تا ۰/۵ µg برای ۵ تا ۵۰ µg در هر نمونه [۳]	نمونه برداری نمونه بردار: فیلتر ۰/۵ میکرومتر PVC دبی: ۱ L/min تا ۴ L/min حداقل حجم نمونه برداری: ۱ تا ۰/۰۵ میلی گرم بر دقیقه حداکثر حجم نمونه برداری: ۴۰۰ لیتر روش انتقال نمونه: معمول، در صورت لزوم می توان به صورت سرد حمل کرد. پایداری نمونه: به مدت ۲ هفته در دمای اتاق در صورت نگهداری در یخچال به مدت ۴ هفته ماندگاری دارد. نمونه های شاهد: ۲ تا ۱۰ نمونه در هر نمونه برداری

احتیاط‌های ویژه	صحت
بسیاری از ترکیبات کرومات مشکوک به سرطانزایی در انسان هستند [۸]. تمام مراحل آماده‌سازی نمونه باید در زیر هود انجام شود. اسیدها و بازهای غلیظ سمی و خورنده هستند. هنگام کار با اسیدها و بازهای غلیظ، لباس محافظ بپوشید. هیدروکسید آمونیوم یک محرک تنفسی است. متانول قابل اشتعال و سمی است.	محدوده مطالعه: ۰/۰۵ تا ۱۲۰ میکروگرم کروم (VI) تورش: ۱/۶٪ [۲] دقت کلی: ۰/۰۷ صحت: ۱۷/۴٪ ± (۰/۶ - ۹۶۰ گرم بر متر مکعب) [۱]
کاربرد محدوده‌ی کاری 0.00025 mg/m^3 تا 0.1 برای نمونه هوای ۲۰۰ لیتری مناسب است. این روش را می‌توان برای تعیین Cr(VI) با استفاده از $3\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ و $2\% \text{NaOH}$ برای استخراج استفاده کرد.	
مداخله‌گرها تداخل‌گرهای احتمالی آهن، مس، نیکل و وانادیوم هستند. ۱۰ میکروگرم از هر یک از این عناصر به دلیل تشکیل کمپلکس‌های رنگی، جذبی معادل ۰/۰۲ میکروگرم کروم (VI) ایجاد می‌کنند. تداخل ناشی از عوامل کاهنده (برای مثال، آهن، آهن ++) با استخراج قلیایی به حداقل می‌رسد.	
روش‌های دیگر روش ۷۷۰۳ یک روش قابل حمل میدانی برای Cr(VI) است. روش OSHA W4001 برای اندازه‌گیری کروم (VI) در نمونه‌های wipe کاربرد دارد [۴]. روش OSHA ID-215 برای اندازه‌گیری کروم (VI) قابل استفاده است و از فرآیند ته‌نشینی برای کاهش اکسیداسیون کروم III ظرفیتی استفاده می‌کند [۵]. روش ISO16740 روش مشابهی باشد [۶]. روش EPA 218.6 رای ماتریس‌های آبی مناسب است [۷]. روش ۷۶۰۴ همچنین برای کروم (VI) با استفاده از کروماتوگرافی یونی خاص بوده، اما دارای حد تشخیص بالاتر از روش ۷۶۰۵ است.	
تجهیزات	مواد شیمیایی مصرفی
۱. نمونه‌بردار: فیلتر پلی وینیل کلراید (PVC)، اندازه منافذ ۰/۵ میکرومتر، قطر ۳۷ میلی‌متر در نگهدارنده فیلتر کاست پلی استایرن. توجه: برخی از فیلترهای PVC باعث کاهش Cr(VI) می‌شوند. تعداد زیادی از فیلترها را برای بازیابی استاندارد Cr(VI) بررسی کنید. ۲. پمپ نمونه‌برداری فردی؛ ۱ تا ۴ لیتر در دقیقه، با لوله اتصال انعطاف پذیر. ۳. ویال؛ آشکار ساز شیشه‌ای ۲۰ میلی‌لیتری با درپوش پیچی پلی تترافلوئورو اتیلن (PTFE) ۴. فورسپس؛ غیر فلزی. ۵. دستکش؛ پلی پروپیلن یا لاتکس. ۶. دستگاه کروماتوگرافی مایع متشکل از نمونه‌برداری خودکار. پمپ؛ ستون‌ها؛ سیستم تحویل. مواد شیمیایی استفاده شده در ستون پشته با حلقه اختلاط، لوله فشار بالا/۲۲ متری با ۱ دقیقه حمام آب در دمای $3 \pm 32^\circ \text{C}$ و آشکارساز UV	۱. اسید سولفوریک ۹۸٪ ۲. هیدروکسید آمونیوم ۲۸٪ ۳. مونوهیدرات سولفات آمونیوم ۴. کربنات سدیم بی آب ۵. هیدروکسید سدیم ۶. متانول، مناسب HPLC ۷. ۱، ۵-دی فنیل کارباید ۸. دی کرومات پتاسیم یا کرومات پتاسیم؛ در دمای 100°C خشک کنید و در دسیکاتور نگهداری نمایید. ۹. مواد شیمیایی استفاده شده در ستون پشته: محلول دی فنیل کاربازید. ۵۰۰ میلی‌گرم ۱، ۵-دی فنیل کاربازید را در ۱۰۰ میلی لیتر متانول با درجه HPLC حل کنید. در حین هم زدن، ۵۰۰ میلی-لیتر آب حاوی ۲۸ میلی‌لیتر اسید سولفوریک به آن اضافه کنید. سپس با آب تا حجم نهایی یک لیتر رقیق نمایید. این ماده شیمیایی به مدت ۴ تا ۵ روز پایدار است. در صورت نیاز به مقدار یک لیتری تهیه کنید.

۷. ستون‌ها: ۱ NG (Dionex Corp.) یا ستون محافظ معادل. HPIC-AS ۷، ۴ x ۲۵۰-mm (Dionex Corp.) ستون جداکننده (یا معادل) ۸. دستگاه فیلتراسیون؛ فیلتر سرنگی PTFE luer lock style. ۹. بشر؛ بوروسیلیکات، ۵۰ میلی لیتر ۱۰. شیشه ساعت ۱۱. فلاسک‌های حجمی ۲۵، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میلی لیتر ۱۲. آوون با دمای °C ۱۰۷ (از °C ۱۱۵ بیشتر نشود). توجه: می‌توان از صفحه داغ یا حمام اولتراسونیک استفاده کرد. ۱۳. میکروپیپت‌ها؛ ۱۰ میکرولیتر تا ۰/۵ میلی لیتر ۱۴. پیپت ۵-mL TD ۱۵. کیسه یخ	۱۰. استاندارد Cr(VI)، ۱۰۰۰ میکروگرم در میلی لیتر. ۲/۸۲۹ گرم دی کرومات پتاسیم را در آب دیونیزه حل کنید تا یک لیتر محلول بدست آید یا از محلول‌های موجود در بازار استفاده کنید. توجه: ۲/۷۳۱ گرم K_2CrO_4 نیز می‌تواند استفاده شود. ۱۱. محلول استوک کالیراسیون، ۰/۱ میکروگرم در میلی لیتر. ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر کروم (VI) استاندارد ۱:۱۰۰ را با آب دیونیزه رقیق کنید. ۱۲. محلول استخراج فیلتر؛ ۳% Na_2CO_3 و ۲% $NaOH$ - ۳۰ گرم Na_2CO_3 را در آب دیونیزه حل کنید تا یک لیتر محلول به دست آید. ۱۳. شوینده (فاز متحرک): ۲۵۰ میلی مولار سولفات آمونیوم همراه با ۲۰۰ میلی مولار هیدروکسید آمونیوم. ۳۳ گرم سولفات آمونیوم را در حدود ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و ۶/۵ میلی لیتر آمونیوم هیدروکسید به آن اضافه کنید. تا حجم ۱ لیتر با آب مقطر آن را رقیق نمایید. ۱۴. نیتروژن
--	--

آماده سازی کپسول‌های داخلی قبل از نمونه برداری

نمونه برداری

۱. پمپ نمونه برداری را کالیبره کنید.
۲. نمونه برداری با سرعت جریان دقیق در محدوده ۱ تا ۴ لیتر در دقیقه برای حجم نمونه ۱ تا ۴۰۰ لیتر انجام شود. بارگیری کل گرد و غبار روی فیلتر از ۱ میلی گرم تجاوز نکند.
۳. فیلترها را می‌توان برای ارسال به آزمایشگاه در کاست‌ها قرار داد، اما برای به حداقل رساندن بار آلودگی نمونه در حین حمل، فیلتر را ظرف یک ساعت پس از اتمام نمونه برداری از کاست خارج کرده و در ویال قرار دهید تا به آزمایشگاه ارسال شود. فیلتر را فقط با دستکش و فورسپس غیرفلزی جابه‌جا نمایید. پد پشتیبان را دور بیندازید. به عنوان یک اقدام احتیاطی، توصیه می‌شود نمونه‌ها با کیسه یخ ارسال شوند.

آماده سازی نمونه

۴. یک جفت دستکش پلاستیکی یکبار مصرف تمیز بپوشید (برای جلوگیری از آلودگی نمونه). با استفاده از فورسپس، فیلتر PVC را به یک بشر ۵۰ میلی لیتری منتقل کنید و ۰/۵ میلی لیتر محلول استخراج فیلتر به آن اضافه نمایید. در این مرحله، نمونه‌های شاهد را نیز آماده کنید.
- نکته ۱: اگر انتظار می‌رود مقادیر قابل توجهی از کروم (III) در نمونه‌ها وجود داشته باشد، محلول استخراج هیدروکسید سدیم/کربنات سدیم را با نیتروژن به مدت ۵ دقیقه گاز زدایی کنید یا از یک معرف رسوب [۱] استفاده کنید.
- نکته ۲: اگر فقط کرومات‌های محلول مورد نظر هستند، از بافر سولفات آمونیوم به جای محلول استخراج کربنات استفاده کنید [۹، ۱۰].
۵. بشر را با یک شیشه ساعت بپوشانید و آن را تا نزدیک نقطه جوش (°C ۱۰۰ تا ۱۱۵) در آوون به مدت ۴۵ دقیقه گرم کنید. محلول را نجوشانید. ممکن است برای برخی از نمونه‌ها (مثلاً اسپری رنگ) زمان‌های حرارت‌دهی طولانی‌تر (تا ۹۰ دقیقه) لازم باشد.
- اجازه ندهید محلول تا حد خشک شدن تبخیر شود زیرا ممکن است کروم شش ظرفیتی در اثر واکنش با فیلتر PVC و یا ترکیبات آئروسول جمع‌آوری شده از بین برود. اگر فیلتر قهوه‌ای رنگ گردد، نشان می‌دهد که کروم شش ظرفیتی در این روش از بین رفته است.
- توجه: یک اجاق بشقابی، ترموبلاک یا حمام اولتراسونیک نیز می‌تواند برای این مرحله استفاده شود [۱۱، ۹].

- a. محلول را خنک کرده و با آب مقطر به یک فلاسک حجمی ۲۵ میلی لیتری منتقل کرده و با آب مقطر به حجم برسانید.
- توجه: اگر محلول کدر است، مقدار کمی را از طریق فیلتر PTFE luer lock متصل به سرنگ فیلتر نمایید.
- b. مقدار کمی از محلول را به ویال مناسب برای نمونه برداری در کروماتوگراف اتوسمپلر منتقل کنید و آنالیز را انجام دهید (مرحله ۹ تا ۱۳).

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۶. حداقل شش نمونه استاندارد کاربردی روزانه را استفاده کنید. ۵ میلی لیتر از محلول استخراج را به فلاسک های حجمی ۲۵ میلی لیتری منتقل کنید. حجم های شناخته شده (۰ تا ۵ میلی لیتر) از محلول استوک برای کالیبراسیون (۰/۱ میکروگرم بر میلی لیتر) را به فلاسک های حجمی منتقل کنید. برای استانداردهای بالاتر، ۱۰ تا ۲۰ میکرولیتر از مواد غلیظ ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر اضافه نموده و حجم آن را با آب مقطر به ۲۵ میلی لیتر برسانید. این استانداردهای کاری حاوی ۰ تا ۲۰ میکروگرم کروم (VI) در هر نمونه دارند.
۷. استانداردهای کاربردی را همراه با نمونه های اصلی و شاهد آنالیز کنید (مراحل ۹ تا ۱۳).
۸. یک نمودار کالیبراسیون آماده کنید.

سنجش

۹. طول موج آشکارساز را روی ۵۴۰ نانومتر تنظیم کنید.
۱۰. کروماتوگراف مایع را براسا توصیه های سازنده و پارامترهای ارائه شده تنظیم کنید. با سرعت جریان فاز متحرک (۰/۱ میلی لیتر در دقیقه)، سرعت جریان مواد شیمیایی در ستون پشتی (۰/۷ میلی لیتر در دقیقه)، و لوله ۲/۲ متری پس از ستون، زمان نگهداری باید تقریباً ۷/۷-۳/۴ دقیقه باشد.
- توجه: اگر پاسخ دستگاه برای نمونه ها بالاتر از استانداردها بود، با استفاده از رقت ۱:۵ محلول استخراج و آب رقیق کنید. آنالیز را تکرار کنید و غلظت اندازه گیری شده را در ضریب رقت مناسب ضرب نمایید و یا با حجم کمتری تزریق نموده و در ضریب مناسب ضرب کنید.
۱۱. پس از تکمیل آنالیز، کل سیستم و تمام ستون ها را با آب ASTM نوع II، حداقل یک ساعت در سرعت بالا، شستشو دهید. ستون ها را بردارید و دو ساعت دیگر به شستشو ادامه دهید. نمونه بردار خودکار را با چند بار تزریق آب بشویید.

محاسبات

۱۲. از نمودار کالیبراسیون، جرم (W) کروم (VI) را در نمونه اصلی و نمونه شاهد (B) بر حسب μg تعیین نمایید.
۱۳. محاسبه غلظت Cr(VI) (C mg/m^3) در حجم هوای نمونه برداری شده ($V \text{ (L)}$) انجام می شود.

$$C \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{W - B}{V}$$

ارزیابی روش

این روش در آزمایشگاه با فیلترهای spiked و یک ماده مرجع تایید شده حاوی کروم (VI) مورد ارزیابی قرار گرفت. این ماده مرجع دارای گواهی شده (CRM) کمیسیون اروپا است [۱۲]. این روش برای استخراج در محدوده غلظت ۰/۱۵-۵ میکروگرم برای نمونه فیلترهای SILICAL® و GLA-۵۰۰ TM [۳] ارزیابی شد. در این آزمایش ها، اتمسفر آزمایشی ایجاد نشد. در عوض، کروم (VI) به عنوان دی کرومات بر روی سطح فیلترهای نمونه تقویت گردید، سپس ۲۴۰ لیتر هوا با رطوبت نسبی ۳۵٪ با سرعت ۱ لیتر در دقیقه از آن خارج شد. یک مطالعه ذخیره سازی ۳۰ روزه با استفاده از هر دو نوع فیلتر در ۱/۵ میکروگرم در نمونه (۳۰ LOQ x) در دمای محیط و ۴ °C انجام شد. میانگین بازیابی نمونه های ذخیره شده ۹۴/۸٪ درصد بود. تخمین حد تشخیص و حد کمیت (LOD/LOQ) با آنالیز یک سری از استانداردهای مایع تعیین شد. LOD و LOQ به ترتیب ۰/۰۲ میکروگرم و ۰/۰۷ میکروگرم در نمونه، با روش بورکارت محاسبه شدند [۱۳]. برای ارزیابی کامل این روش، یک مطالعه میدانی انجام شد که در آن برای اندازه گیری مواجهه با کروم (VI) در طول عملیات رنگ آمیزی و آبکاری با سپری نمونه هایی تهیه شد. این نمونه ها متعاقباً با ۴ روش مختلف (روش ۷۶۰۵ NIOSH، ۷۷۰۳، ۷۳۰۰ و OSHA ID ۲۱۵) آنالیز شدند.

برای اندازه گیری کروم کل از روش NIOSH ۷۳۰۰ استفاده شد. نتایج حاصل از ۳ روش دیگر همبستگی بسیار خوبی با هم داشت و تفاوت آماری را بین ۳ روش نشان نداد. بازیافت $(\pm ۳/۴\%)$ ۹۸/۴ برای CRM برابر ۵۴۵ ($n = 6$) به دست آمد [۲].

1. Boiano JM, Wallace ME, Sieber WK, Groff JH, Wang J, Ashley K [2000]. Comparison of three sampling and analytical methods for the determination of airborne hexavalent chromium. J Environ Monit 2:329-333.
2. Ashley K, Andrews RN, Cavazos L, Demange M [2001]. Ultrasonic extraction as a sample preparation technique for elemental analysis by atomic spectrometry. J Anal At Spectrom 16:1147-1153
3. Foote P, Wickman DC, Perkins JB [2002]. Back-up data report for determination of hexavalent chromium by HPLC with post-column derivatization, prepared under NIOSH Contract Unpublished 2000-95-295.
4. Eide ME [2000]. Hexavalent Chromium, Method No. W 4001. Salt Lake City, Utah: U.S. Department of Labor (USDOL), Occupational Safety and Health Administration (OSHA), Salt Lake Technical Center.
5. Ku JC, Eide M [1998]. Hexavalent chromium in the workplace atmosphere, OSHA ID-215. Salt Lake City, Utah: US Department of Labor (USDOL), Occupational Safety and Health Administration (OSHA), Salt Lake Technical Center
6. ISO [2005]; reapproved [2010]. Method No.16740 Workplace air - Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter - Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO).
7. Arar EJ, Pfaff JD, Martin TD [1994]. Method 21.6, Revision 3.3. Cincinnati, Ohio: Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.
8. NIOSH [1975]. Criteria for a recommended standard: occupational exposure to chromium (VI). Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No.76-129.
9. Wang J, Ashley K, Kennedy ER, Neumeister C [1997]. Determination of hexavalent chromium in industrial hygiene samples using ultrasonic extraction and flow injection analysis. Analyst 1312:122:1307.
10. Ndung'u K, Djane N-K, Malcus F, Mathiasson L [1999]. Ultrasonic extraction of hexavalent chromium in solid samples followed by automated analysis using a combination of supported liquid membrane extraction and uv detection in a flow system. Analyst 124:1367-1372.
11. Wang J, Ashley K, Marlow D, England EC, Carlton G [1999]. Field method for the determination of hexavalent chromium by ultrasonic and strong anion exchange solid phase extraction. Anal Chem 71:1027-1032.
12. EC/IRMM [1997]. Certificate of analysis, CR M545: Cr(VI) and total leacheable Cr in welding dust loaded on a filter. Brussels: Commission of the European Communities, Institute for Reference Materials and Measurements.
13. Burkart JA [1986]. General procedures for limit of detection calculations in industrial hygiene chemistry laboratory. Appl Ind Hyg, 1(3):153-155.

نویسنده روش:

Kevin Ashley, NIOSH Penny A. Foote, James B. Perkins, Don C. Wickman, DataChem Laboratories, Inc, Salt Lake City, Utah

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تأیید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

	سرب LEAD BY PORTABLE ULTRASONIC EXTRACTION/ASV	شماره روش: ۷۷۰۱ تاریخ انتشار: ۱۷ فوریه ۲۰۱۶
CAS: 7439-92-1 (Pb), 1317-36-8 (PbO) RTECS: OF7525000 (Pb), OG1750000 (PbO)	فرمول شیمیایی: Pb وزن مولکولی: ۲۰۷/۱۹ (Pb) – ۲۲۳/۱۹ (PbO)	
اسامی مترادف: سرب عنصری، ترکیبات سرب (به جز سرب آلکیل) ویژگی ها: فلز خاکستری نرم با چگالی ۱۱/۳ g/cm³ در دمای ۲۰ °C، نقطه ذوب ۳۲۷/۵ °C، نقطه جوش ۱۷۴۹ °C و ظرفیت های ۲، +۴ در نمک ها نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز OSHA: ۰/۰۵ mg/m³ NIOSH: ۰/۰۵ mg/m³		
سنجش روش سنجش: نوار آنودیک ولتامتری قابل حمل آنالیت: سرب استخراج: ۱۰ میلی لیتر 3% HNO₃ فراصوت آنالیز: ALIQUOT VOL: ۰/۱ تا ۵ میلی لیتر گواهی پتانسیل: -0.8 V to -1.0 V vs. Ag/AgCl جابه جایی: ANODIC: گواهی پتانسیل در مقابل 0.0V متغیر با نرخ جابه جایی Ag/AgCl الکتروود مرجع: Ag/AgCl یا calomel کارکرد الکتروود: فیلم جیوه روی کربن شیشه ای یا صفحه نمایش چاپ شده الکتروود حمایتی: مخلوط NaCl/NaOH یا KCl/KOH، اسیدال-اسکوربیک کالیبراسیون: Pb⁺² در 5% HNO₃ محدوده کالیبراسیون: ۰/۳۱ تا کمتر از ۱۰۰۰ میکروگرم سرب در هر نمونه حد تشخیص تخمینی: ۰/۰۵ میکروگرم در نمونه دقت کلی: ۰/۰۶۸ در ۶۰ میکروگرم از نمونه (سرب)	نمونه برداری نمونه بردار: فیلتر ۳۷ میلی متری غشایی با قطر منافذ ۰/۸ μm دبی: ۱ تا ۴ لیتر بر دقیقه حداقل حجم نمونه برداری: ۲۰ لیتر حداکثر حجم نمونه برداری: ۱۵۰۰ لیتر روش جابه جایی نمونه: معمول پایداری نمونه: پایدار نمونه های شاهد: حداقل ۲ نمونه شاهد برای هر نمونه برداری	
احتیاط های ویژه نیتریک اسید و سدیم هیدروکساید حساسیت زا هستند و ممکن است باعث سوختگی پوست شوند. مراحل آماده سازی نمونه بایستی در یک محل با تهویه مناسب انجام شود. دستکش و عینک حفاظتی پوشیده شود.	صحت محدوده مطالعه: ۰/۰۲۵ تا ۱۵۰ mg/m³ برای عنصر سرب تورش: در مطالعات آزمایشگاهی شناسایی نشده است. دقت کلی: ۰/۰۸۷ برای الکتروود چاپ شده روی صفحه نمایش و ۰/۰۹۴ برای الکتروودهای جیوه بر روی کربن های شیشه ای	

کاربرد

محدوده کاری حداقل از 0.2 تا 5 میلی گرم بر متر مکعب برای 120 لیتر هوای نمونه برداری شده از عنصر سرب می باشد. شناسایی سرب به وسیله روش استخراج اولترا سونیک/AVS بر اساس شناسایی سرب در فیلترهای نمونه برداری در محل مناسب بوده و ممکن است برای تحقیقات آزمایشگاهی بر پایه آماده سازی و آنالیز فیلتر نمونه استفاده شود.

مداخله گر ها

تالیوم به عنوان یکی از مداخله گر ها شناسایی شده است. اما در صد وجود آن در اکثر قریب به اتفاق نمونه ها بعید است. غلظت های بسیار بالای مس ممکن است ایجاد یک تورش مثبت کند. سورفاکتانت ها می توانند سطح الکتروود را پر کنند، بنابراین اگر به اندکی از سورفاکتانت ها مشکوک شدید باید آنها را در طول آماده سازی نمونه حذف نمایید.

روش های دیگر

روش های آزمایشگاهی شامل روش های طیف سنجی اتمی با پیگیری هضم صفحه داغ در اسید غلیظ می باشند. روش های NIOSH 7082 و 7105, 7300 و استانداردهای ASTM بر پایه متدهای NIOSH می باشد و برای جمع آوری نمونه، آماده سازی و آنالیز منتشر شده اند.

تجهیزات

۱. نمونه بردار: فیلتر MCE (ممبران) با پورسایز منافذ 0.8 میکرومتر و قطر 37 میلی متر، داخل فیلتر هولدر
 ۲. پمپ نمونه برداری فردی، دبی 1 تا 4 لیتر بر دقیقه با لوله اتصالی منعطف
 ۳. Andonic stippling voltammeter قابل حمل
 ۴. الکترودهای ولتامتری تجدیدپذیر یا قابل دفع
 ۵. حمام اولتراسونیک با حداقل قدرت 50 وات
 ۶. منبع نیرو برای حمام اولتراسونیک
 ۷. لوله پلاستیکی سانتریفوژ در حجم 50 میلی لیتر با درب پیچی
 ۸. جا لوله ای که اندازه آن متناسب با اندازه حمام اولتراسونیک باشد.
 ۹. ظرف پلاستیکی نمونه
 ۱۰. پیپت مکانیکی (کلاس A یا معادل آن) از 0.1 تا 10 میلی لیتر
 ۱۱. سر سمپلر برای پیپت های مکانیکی
 ۱۲. فورسپس
 ۱۳. بطری های پلی اتیلنی از 100 تا 1000 میلی لیتر
 ۱۴. فلاسک حجمی 100 میلی لیتری برای کارهای مقدماتی آزمایشگاهی
 ۱۵. میله پلاستیکی
 ۱۶. تمیز کردن مطابق با استاندارد ASTM E1722
- نکته: کلیه ظروف شیشه ای و پلاستیکی قابل استفاده مجدد، بایستی با اسید نیتریک رقیق و آب مقطر، قبل از استفاده شست و شو شوند.

مواد شیمیایی مصرفی

۱. اسید نیتریک ($10\% \text{ v/v}$) تهیه شود.
۲. آب مقطر استریل نوع برای مثال ASTM ۱
۳. محلول استاندارد مادر سرب 1000 میکروگرم بر لیتر، استاندارد تجاری یا 1 گرم فلز سرب در حداقل 10 میلی لیتر اسید کلریدریک 50% تا حجم 1 لیتر با اسید کلریدریک $1\% \text{ v/v}$ رسانده شود. در بطری پلی اتیلن نگهداری گردد. این محلول حداقل برای یک سال پایدار است.
۴. الکترولیت کمکی: مخلوط نمک بی اثر آب دار، مانند $2/5$ مولار NaCl و 0.25 مولار NaOH. حذف کننده اکسیژن مانند 0.25 میلی لیتر اسید اسکوربیک
۶. نیترات مرکوری؛ اگر نیاز شد برای الکترودهای فیلم جیوه استفاده شود.
۷. گواهی تایید مرجع برای سرب

نمونه برداری

۱. پمپ نمونه برداری فردی کالیبره شود.
 ۲. نمونه برداری با دبی ۱ تا ۴ لیتر بر دقیقه برای ۸ ساعت کار انجام شود. اندازه گیری برای TWA پیشنهادی بایستی در محدوده حجم های ۲۰ تا ۱۵۰۰ لیتر انجام شود. بار فیلتر نباید بیشتر از ۵ میلی گرم باشد.
- نکته:** بارگیری بیش از حد فیلتر را می توان با چک کردن مرتب دبی ارزیابی نمود.

آماده سازی نمونه

۳. فیلتر هولدر را باز کنید و با فورسپس نمونه های اصلی و شاهد را به لوله های سانتریفوژ ۵۰ میلی لیتری انتقال دهید. کپسول سلولزی داخلی یا دستمال تمیز کننده سطوح داخلی کاست ها را همراه با فیلتر MCE یا دستمال سلولزی مرطوب با آب دی یونیزه به لوله سانتریفوژ اضافه نمایید. فیلترها را با یک میله پلاستیکی به داخل لوله ها هل دهید.
 ۴. ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۱۰٪ را به لوله های سانتریفوژ اضافه کنید و درب آنها را ببندید.
 ۵. لوله سانتریفوژ در حمام اولتراسونیک قرار دهید و در هوای اتاق به مدت حداقل ۳۰ دقیقه تکان دهید.
- نکته ۱:** سطح آب در حمام باید بالاتر از سطح مایع درون لوله سانتریفوژ باشد.
- نکته ۲:** کارایی خوب حمام اولترا سونیک باید قبل از استفاده نشان داده شود، که اینکار را به وسیله چک کردن بازیافت سرب از روی مواد سنجش عملکرد می توان انجام داد.
۶. لوله ها را برای ۵ تا ۱۰ ثانیه تکان دهید و اجازه دهید کامل حل شود.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۷. ابتدا محلول های استاندارد کاربردی را در بازه ۰/۲۵ تا ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر تهیه کنید.
- الف) ۱۰۰ میلی لیتر محلول استاندارد مادر به فلاسک حجمی اضافه نموده و با اسید نیتریک ۱۰٪ رقیق کنید. محلول های استاندارد کاربردی را به بطری های پلی اتیلنی برای نگهداری انتقال دهید و نمونه های تازه را به صورت هفتگی آماده کنید.
- ب) استانداردهای کاربردی را به همراه نمونه های اصلی و شاهد آنالیز کنید.
- ج) خط کالیبراسیون را بر حسب غلظت میلی گرم بر میلی لیتر سرب تهیه کنید.
- نکته:** بعضی از وسایل قابل حمل، غلظت را به صورت مستقیم اندازه گیری می کنند که بایستی مطابق با دستورالعمل کارخانه سازنده کالیبره شوند.
۸. به منظور چک کردن تغییرات دستگاه، حداقل به ازای هر ۲۰ نمونه ای که آنالیز می شود، بایستی استانداردهای کاربردی آنالیز شوند.
 ۹. بایستی به ازای آنالیز هر ۲۰ نمونه بررسی شود. برای چک کردن ماتریکس اثرات مداخله گر ها، باید متد استاندارد داخلی استفاده شود.
 ۱۰. آلودگی های سرب به وسیله آنالیز حداقل یک ماده شیمیایی و یک نمونه شاهد به ازای ۲۰ نمونه بررسی شود (حداقل یک در هر دسته)

سنجش

۱۱. پارامترهای دستگاه نمونه بردار مطابق با دستورالعمل تنظیم شود.
- نکته:** اگر از الکترود تجدید پذیر استفاده شود، الکترود کربن شیشه ای و ته نشست فیلم جیوه را به منظور انجام آنالیز تمیز کنید.
۱۲. در صورت امکان نمونه را به سلول آنالیز انتقال دهید و با اسید نیتریک ۱۰٪ رقیق نمایید.
- نکته:** غلظتهای بالای سرب ممکن است برای آنالیز نیاز به رقیق کردن داشته باشند.
۱۳. الکترولیت کمکی و محلول اکسیژن زدایی را به سلول نمونه اضافه کنید. اطمینان حاصل کنید حجم نهایی سلول ۵ میلی لیتر برای الکترودهای قابل دفع و ۱۰ میلی لیتر برای الکترودهای تجدید پذیر است. رقیق سازی را با آب مقطر انجام دهید.
 ۱۴. نمونه حاوی سرب به صورت کسر میکروگرم بر میلی لیتر یا میکروگرم بر نمونه اندازه گیری می شود.
- نکته ۱:** برای الکترودهای تجدید پذیر، سلول نمونه الکترو شیمیایی را حداقل سه بار با آب مقطر رقیق شده آب کشی کنید. برای الکترودهای قابل دفع جهت آنالیز از سلول پلاستیکی نمونه جدید استفاده نمایید.

نکته ۲: اگر مقدار اندازه‌گیری شده بالاتر از محدوده خطی استانداردها است، با اسید نیتریک ۱۰٪ رقیق و آنالیز می‌شود و از فاکتور رقت مناسب در محاسبات استفاده می‌گردد.

محاسبات

۱۵. از مقادیر سرب اندازه‌گیری شده بر حسب میکروگرم بر میلی‌لیتر برای محاسبه مقدار آنالیت نمونه‌های اصلی و شاهد، با توجه به معادله خط نمودار کالیبراسیون استفاده شود.

نکته: مطمئن شوید که از فاکتور رقت استفاده شده است.

۱۶. از حجم نمونه‌های اصلی و شاهد بر حسب میلی‌لیتر استفاده شود و غلظت بر حسب میلی‌گرم بر متر مکعب محاسبه گردد. مقدار سرب در حجم هوا برابر است با؛

$$C \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{CsVs - CbVb}{V}$$

Cs: مقدار آنالیت در نمونه اصلی

Vs: حجم محلول در نمونه اصلی

Cb: مقدار آنالیت در نمونه شاهد

Vb: حجم محلول در نمونه شاهد

نکته: میکروگرم بر لیتر برابر است با میلی‌گرم بر مترمکعب

ارزیابی روش

منابع:

1. Wang J [1985]. Stripping analysis. New York: VCH Publishers.
2. Wang J [1996]. Electrochemical preconcentration. In: Kissinger PT, Heineman WR, eds. Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, pp. 719-737.
3. Ashley K [1995]. Ultrasonic extraction and field-portable anodic stripping voltammetry of lead from environmental samples. Electroanalysis 7:1189-1192.
4. Ashley K, Mapp KJ, Millson M [1998]. Ultrasonic extraction and field-portable anodic stripping voltammetry for the determination of lead in workplace air samples. Am Ind Hyg Assoc J 59:671-679.
5. Ashley K, Song R, Esche CA, Schlecht PC, Baron PC, Wise TJ [1999]. Ultrasonic extraction and portable anodic stripping voltammetric measurement of lead in paint, dust wipes, soil, and air: An interlaboratory evaluation. J Environ Monit 1:459-464.
6. Sussell A, Ashley K [2002]. Field measurement of lead in workplace air and paint chip samples by ultrasonic extraction and portable anodic stripping. J Environ Monit 4:156-161.
7. Ashley K [1994]. Electroanalytical applications in occupational and environmental health. Electroanalysis 6:805-820.
8. Ashley K, Wise TJ, Mercado W, Parry DB [2001]. Ultrasonic extraction and portable anodic stripping voltammetric measurement of lead in dust wipe samples. J Hazard Mater 83:41-50.
9. NIOSH [1994]. Lead: Method 7082, Lead by GFAAS: Method 7105, Elements: Method 7300. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH manual of analytical methods. 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113 [www.cdc.gov/niosh/nmam/].
10. ASTM [2003]. Standard Nos. E1613, E1741, E1775, E1979, E2051. In: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.11. W. Conshohocken, PA: ASTM International.
11. ASTM [2003]. Standard No. D1193: Specification for reagent water. In: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.01. W. Conshohocken, PA: ASTM International.
12. ASTM [2011]. Standard No. E1792: Standard specification for wipe sampling materials for lead in surface dust. In: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.11. W. Conshohocken, PA: ASTM International.

نویسنده روش:

Kevin Ashley, Ph.D., NIOSH

	شماره روش: ۷۷۰۳ تاریخ انتشار: ۲۰ اکتوبر ۲۰۱۵	کروم شش ظرفیتی توسط اسپکتروفتومتری قابل حمل میدانی Chromium Hexavalent by Field-Portable Spectrophotometry
CAS: 18540-29-9 Cr(IV), 1333-82-0 (CrO₃) RTECS: GB6262000 Cr(IV), GB6650000 (CrO₃)	فرمول شیمیایی: Cr(IV), CrO₃ وزن مولکولی: ۹۹/۹۹ (CrO₃) – ۵۲ (Cr)	
اسامی مترادف: بستگی به نوع ترکیب دارد اما عمدتاً به عنوان کرومات نامیده می‌شود. ویژگی‌ها: عامل اکسید کننده نوع ارزیابی: -		
حدود مجاز OSHA: ۰/۰۰۵ mg/m³; C ۰/۱ mg/m³ NIOSH: ۰/۰۰۰۲ mg/m³ (برای ۸ ساعت)		
سنجش روش سنجش: اسپکتوفتومتری مرئی قابل حمل آنالیت: مجموع کرومیوم دی فنیل کاربازون استخراج: ۱۰ میلی لیتر سولفات آمونیوم ۰/۰۵ مول بر لیتر و هیدروکسید ۰/۰۵ مول بر لیتر (PH=8±0.5) با استخراج اولتراسونیک ۳۰ دقیقه‌ای ایزولاسیون کروم ۶ ظرفیتی: تبادل آنیونی قوی جامد فاز استخراج طول موج: ۵۴۰ نانومتر، طول مسیر ۱ سانتی متر کالیبراسیون: محلول استاندارد کرومات پتاسیم در محلول شستشو محدوده کالیبراسیون: ۱ تا ۴۰۰ میکروگرم برای هر نمونه حد تشخیص تخمینی: ۰/۰۸ میکروگرم کروم ۶ ظرفیتی برای هر نمونه دقت کلی: ۰/۰۳۵ تا ۳ برای ۴۰۰ میکروگرم از هر نمونه	نمونه برداری نمونه بردار: فیلتر ۳۷ میلی متری غشایی با قطر منافذ ۰/۸ میکرومتر یا فیلتر PTFE با قطر منافذ ۰/۱ میکرومتر دبی: ۱ L/min تا ۴ L/min حداقل حجم نمونه برداری: ۴۵ لیتر (دبی ۲ لیتر بر دقیقه به مدت ۲۷ دقیقه) حداکثر حجم نمونه برداری: ۱۲۰۰ لیتر (دبی ۳ لیتر بر دقیقه به مدت ۴۰۰ دقیقه) روش انتقال نمونه: در دمای ۲۰°C تا ۶ پایداری نمونه: در طی ۲۴ ساعت آنالیز شود و در صورت امکان در دمای بین ۲°C تا ۶°C نگهداری شود. در صورت نگهداری در یخچال به مدت ۴ هفته ماندگاری دارد. نمونه‌های شاهد: ۱ نمونه به ازای هر ۲۰ نمونه و حداقل ۲ نمونه	
احتیاط‌های ویژه NIOSH همه ترکیبات کروم ۶ ظرفیتی را به خاطر مشکوک بودن به سرطان‌زایی مورد ملاحظه قرار می‌دهد. تلاش‌ها برای پیشگیری از آئروسول‌سازی ترکیبات و محلول‌های حاوی کرومات نیز باید انجام شود. همه مراحل آماده‌سازی نمونه باید در شرایط تهویه مناسب انجام شود. اگر هود در دسترس نیست، تهویه اجباری نیز باید استفاده شود. متانول و محلول استونیتریل قابل اشتعال هستند و باید به دقت با آنها کار شود. برای مثال پوشیدن دستکش غیر قابل نفوذ و اجتناب از تولید بخارات آنها از جمله این شرایط است. تا حد امکان محلول‌ها باید در	صحت محدوده مطالعه: ۰/۰۴۵ تا ۱۱۴۶ میکروگرم بر مترمکعب، ۲۰ لیتر تا ۲۰۰ لیتر نمونه برداری تورشن: ۱٪- دقت کلی: ۰/۰۸ صحت: ۱۵/۷ ±	

آزمایشگاه، آماده شوند. اسید هیدرو کلریدریک غلیظ به شدت خورنده است و هیدروکسید آمونیوم محرک سیستم تنفسی است. کار با همه این ترکیبات باید زیر هود انجام شود و باید از لباسهای حفاظت فردی مثل دستکش، عینک و لباس آزمایشگاه استفاده گردد. کرومات پتاسیم به شدت اکسید کننده است و خطر آتش و انفجار را در صورت تماس با مواد قابل احتراق و عوامل کاهنده دارد.	
کاربرد محدوده کاری حداقل از ۰/۲۲ تا ۳۰۰ میکروگرم بر متر مکعب برای حجم هوای ۱۲۰۰ لیتری مناسب است. این روش شاید برای شناسایی کروم شش ظرفیتی محلول بوده و برای نامحلول نیاز به تغییر روش استخراج اولتراسونیک با بافر کربنات دارد.	
مداخله گر ها مداخله گر ها از عوامل کاهنده مثل آهن ۲ ظرفیتی هستند که می توانند به وسیله اولتراسونیک آلکالین و فرآیند استخراج فاز جامد به حداقل برسند. مداخله گر های سایر فلزات کاتیونی به وسیله استخراج فاز جامد حذف می شوند. بعضی از عوامل کاهنده می تواند در زمان نمونه برداری با فیلتر وجود داشته باشند که معمولاً ناشی از وجود آهن ۲ ظرفیتی، مواد آلی و یا شرایط اسیدی می باشد. کاهش کروم ۶ ظرفیتی می تواند در طول زمان نمونه برداری با فیلتر MCE رخ دهد. به هر حال استفاده از فیلترهای MCE و PTFE در مقابله با استفاده از فیلترهای PVC قابل قبول است. در طول استخراج اولتراسونیک، با استفاده از بافر آمونیوم می توان از اکسیداسیون کروم ۳ ظرفیتی در محلول کروم ۶ ظرفیتی جلوگیری نمود.	
روش های دیگر این روش برای محیط های کاری استفاده می شود، اما می تواند در آزمایشگاه نیز مورد استفاده قرار گیرد. این یک روش جایگزین آزمایشگاهی برای روش های NIOSH 7605 یا OSHA ID 215 (هضم بشقاب داغ و یون کروماتوگرافی) است. روش NIOSH 7600 یک روش مشابه است، اما برای مرحله جداسازی استفاده نمی شود.	
تجهیزات ۱. نمونه بردار: فیلتر PVC با پورسایز ۰/۵ میکرومتر یا MCE با قطر منافذ ۰/۸ میکرومتر و یا PTFE با قطر منافذ ۱ میکرومتر با قطر ۳۷ میلی متر، همراه با با پد حمایتی در هولدر فیلتر پلی استایرن ۲ یا ۳ تکه ای - نکته: فیلتر غشایی و فیلترهای PVC باعث کاهش کروم ۶ ظرفیتی در زمان اندازه گیری و چند روز پس از آن می شوند. اما نوع فیلتر قابل قبول است به شرطی که در طی ۲۴ ساعت پس از نمونه برداری آنالیز شوند. ۲. پمپ نمونه برداری فردی با دبی ۱ تا ۴ لیتر بر دقیقه ۳. حمام اولتراسونیک حداقل با قدرت ۱۰۰ وات ۴. فاز جامد استخراجی ۵. پمپ مکنده قابل حمل با دریچه اندازه گیری فشار ۶. اسپکتروفتومتری مرئی قابل حمل با طول موج ۱ سانتی متر و کوت کوارتری ۷. فاز جامد استخراجی با ستون تبادل یونی آنیونی قوی	مواد شیمیایی مصرفی ۱. سولفات آمونیوم ۲. هیدروکسید آمونیوم ۳. آب دی یونیزه ۴. اسید هیدروکلریک ۳۷٪ ۵. استونیتریل ۶. دی فنیل کاربازید ۷. متانول ۸. محلول استخراج؛ سولفات آمونیوم ۰/۰۵ مولار، آمونیوم هیدروکسید ۰/۰۵ مولار و ۱ لیتر آب دی یونیزه - نکته: تغییر روش به وسیله استفاده کردن از بافر کربنات (مثل سدیم کربنات) برای استخراج کروم ۶ ظرفیتی نامحلول انجام می شود. ۹. محلول شست و شو؛ سولفات آمونیوم ۰/۵ مولار، هیدروکسید آمونیوم ۰/۱ مولار و ۲۵۰ میلی لیتر آب دی یونیزه ۱۱. پتاسیم کرومات

۸. پمپت مکانیکی در حجم‌های مختلف مانند ۱ تا ۱۰ میلی‌لیتر با نوک یک بار مصرف ۹. میکرو پمپت مکانیکی در حجم‌های مختلف از ۱ تا ۱۰ میکرومتر با نوک یک بار مصرف ۱۰. لوله سانتریفوژ پلاستیکی ۱۵ میلی‌لیتری با درپوش پیچی ۱۱. ویال سوسوزن (scintillation) ۲۰ میلی‌لیتری شیشه‌ای با سر پیچ PTFE ۱۲. ظروف؛ در حجم‌های مختلف ۱۳. فلاسک حجمی؛ در حجم‌های ۲۵، ۱۰۰، ۲۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌لیتر ۱۴. فورسپس پوشیده شده با PTFE ۱۵. میله‌های پلاستیکی و شیشه‌ای ۱۶. دستکش یک بار مصرف ۱۷. تنظیف آزمایشگاهی ۱۸. ژنراتور برقی قابل حمل (اگر نیاز باشد) نکته: اگر منبع برق در محیط کار در دسترس نباشد، می‌تواند به وسیله ژنراتور گازوئیلی قابل حمل تهیه شود.	۱۲. محلول استاندارد مادر از کروم ۶ ظرفیتی؛ ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر. ۳/۷۳۵ گرم کرومات پتاسیم در آب دی یونیزه حل شود و به حجم ۱ لیتر رسانده شود یا از محلول تجاری در دسترس استفاده گردد. ۱۳. محلول استاندارد مادر از کروم ۶ ظرفیتی به مدت یک ماه پایدار است. ۱۴. محلول کمپلکس دی فنیل کاربازید (۲۰ میلی‌مول بر لیتر)؛ ۰/۴۸ گرم پودر دی فنیل کاربازید اندازه‌گیری شود و در یک فلاسک حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری گذاشته شود. حدود ۸۰ میلی‌لیتر استونیتریل به آن اضافه گردد تا دی فنیل کاربازید حل شود. سپس مجدداً استونیتریل اضافه شده و تا حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شود.
آماده سازی کپسول‌های داخلی قبل از نمونه‌برداری	
نمونه برداری ۱. پمپ نمونه‌برداری فردی کالیبره شود. ۲. نمونه‌برداری با دبی ۱ تا ۴ لیتر بر دقیقه با حجم ۵۴ تا ۱۲۰۰ لیتر انجام شود. بیش از ۲ میلی‌گرم بار آلودگی نباید بر روی فیلتر جمع‌آوری شود. ۳. یک جفت دستکش یک بار مصرف پلاستیکی یا لاتکس (برای پیشگیری از آلودگی نمونه) استفاده شود. ۴. بعد از تکمیل نمونه‌برداری، با کمک یک فورسپس پوشیده شده با PTFE، فیلترها را از کاسکت خارج نموده و در لوله سانتریفوژ ۱۵ میلی‌لیتری برای آماده‌سازی نمونه قرار دهید. پد حمایتی و دستکش را دور بیاندازید.	
آماده سازی نمونه ۵. ۱۰ میلی‌لیتر محلول استخراج (بافر ضعیف) در هر لوله سانتریفوژ ریخته شود. مطمئن شوید فیلتر کاملاً با محلول پوشیده شده است. اگر نیاز می‌باشد فیلتر را با یک میله شیشه‌ای یا لوله‌ای تمیز به انتهای فیلتر هل دهید. درب لوله را ببندید و برچسب بزنید. ۶. لوله را در حمام اولتراسونیک قرار دهید. سطح آب در حمام باید بالاتر از سطح مایع داخل لوله سانتریفوژ باشد و برای ۳۰ دقیقه فراصوت شود. نکته: لوله‌های سانتریفوژ حاوی فیلترهای نمونه‌برداری شده، بسته به سایز حمام اولتراسونیک، می‌توانند در معرض فراصوت قرار گیرند. مطمئن شوید حمام گرم است (اما کمتر از ۴۰ °C) ۷. فاز استخراج جامد متعدد برپا کنید. الف) در هر دبی، کارتریج‌های فاز جامد استخراجی یک بار مصرف را استفاده نمایید و ویال‌های برقی را در زیر کارتریج‌ها قرار دهید. کارتریج‌ها را برچسب بزنید. ب) پمپ خلاء را به فازهای جامد استخراجی متصل کنید.	

پ) برای حالت دادن کارتریج های فاز جامد استخراجی، ۳ میلی لیتر متانول در هر کارتریج پیپت کنید و تخلیه نمایید. سپس ۳ میلی لیتر محلول استخراج به هر کارتریج اضافه نموده و تخلیه نمایید. مجدداً اینکار را تکرار کنید.

۸. کروم ۶ ظرفیتی را از نمونه محلول استخراج کنید.

الف) ۳ تا ۵ میلی لیتر از محلول نمونه را در لوله سانتریفوژ اولتراسونیک پیپت نموده و از نوک پیپت یک بار مصرف استفاده کنید.

ب) مکش را برای به دست آوردن میزان استخراج در حدود یک قطره در هر ثانیه (حدود ۲۷ کیلوپاسکال یا ۲۰۳ میلی متر جیوه؛ نه بیشتر از ۳۴ کیلو پاسکال یا ۲۵۴ میلی متر جیوه) تنظیم کنید. اگر لازم است برای کند کردن میزان چکه کردن مایع به صورت دستی، کارتریج را به وسیله پیچاندن سفت کنید.

نکته ۱: نمونه‌هایی قابل قبول هستند که غلظت کروم ۶ ظرفیتی در آنها بالا باشند. در محلول‌های با حجم کمتر (۱ تا ۲ میلی لیتر) برای پیشگیری از ترک آلاینده، باید به وسیله فاز جامد استخراجی، کارتریج متراکم شود. غلظت بالای کروم ۶ ظرفیتی می‌تواند به وسیله رنگ نارنجی‌اش به صورت چشمی ارزیابی شود.

نکته ۲: برای نمونه‌هایی که غلظت پایین کروم ۶ ظرفیتی را دارند، ۳ تا ۵ میلی لیتر آب دی یونیزه برای پربار شدن کارتریج فاز جامد استخراجی به محلول‌هایی که در حمام اولتراسونیک قرار دارند، اضافه نمایید. در این مورد برای افزایش غلظت کروم ۶ ظرفیتی، کارتریج می‌تواند استفاده شود.

پ) برای اطمینان از این که همه محلول از روی کارتریج عبور داده شده است، مکش را افزایش دهید. این مرحله به طور انتخابی کروم ۶ ظرفیتی را به فاز ثابت هر کارتریج پیوند می‌دهد.

ت) برای حذف کروم ۳ ظرفیتی باقیمانده و دیگر مداخله‌گرها، مکش به صفر کاهش پیدا می‌کند. ۱ میلی لیتر آب دی یونیزه به آن اضافه نموده و برای هر کارتریج، مقدار مکش برای یک قطره در ثانیه تنظیم می‌شود (حدود ۲۷ کیلو پاسکال یا ۲۰۳ میلی متر جیوه) سپس مکش به صفر کاهش می‌یابد تا کامل شود.

د) ویال‌های براق در زیر کارتریج‌ها حذف و دور انداخته شوند.

نکته: این محلول شامل ذره‌ای ناخواسته است که نباید شامل کروم ۶ ظرفیتی باشند.

۹. مکان را تمیز کنید، ویال‌های براق که در زیر کارتریج برای فازهای جامد استخراجی مختلف جمع‌آوری شدند، برچسب بزنید.

الف) ۹ میلی لیتر محلول شست‌وشو (بافر شست‌وشو) برای هر کارتریج اضافه نمایید تا کروم ۶ ظرفیتی استخراج شود. این شرایط را مجدداً تکرار کنید (تکرار مراحل ب، پ و ت بند ۸)

ب) ویال‌های سوسوزن را بردارید و درب آنها را ببندید. کارتریج‌های استفاده شده را دور بریزید.

نکته: اکنون ویال‌های سوسوزن حاوی کروم ۶ ظرفیتی استخراج شده هستند که برای آنالیز آماده می‌باشند.

۱۰. درب هر ویال سوسوزن را که حاوی کروم ۶ ظرفیتی استخراج شده است، برداشته و ۱۰۰ میکرولیتر اسید هیدروکلریک به آن اضافه کنید.

۱۱. ۲ میلی لیتر دی‌فنیل کاربازید به آن اضافه کنید و دوباره درب ویال‌ها را ببندید و کاملاً مخلوط نمایید. حداقل برای ۵ دقیقه صبر کنید تا رنگ محلول کاملاً تغییر کند.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱۲. حداقل با ۶ محلول استاندارد کاربردی در محدوده‌های ۵ تا ۲ میکروگرم بر میلی لیتر، کالیبراسیون را با کروم ۶ ظرفیتی انجام دهید.

الف) برای فلاسک‌های حجمی ۱۰ میلی لیتری که حاوی ۵ میلی لیتر محلول شست‌وشو هستند (بافر قوی) ۱۰ تا ۲۰۰ میکرولیتر، کروم ۶ ظرفیتی از محلول مادر (۱۰۰ میکروگرم در میلی لیتر) برای ساختن غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱ و ۲ میکروگرم بر میلی لیتر استفاده نمایید. ۱۰۰ میکرولیتر هیدروکلریک اسید و ۲ میلی لیتر محلول دی فنیل کاربازید را به هر کدام اضافه نمایید. با آب دی یونیزه به حجم رسانده و کامل مخلوط نمایید.

نکته: حداقل ۲ سطح غلظت (برای مثال ۰/۱ و ۱ میکروگرم بر میلی لیتر) با حداقل ۳ بار تکرار باید انجام شود.

ب) یک نمونه شاهد تهیه نمایید. به اینصورت که به وسیله پیمت کردن ۱۰۰ میکرولیتر اسید هیدروکلریدریک و ۲ میلی لیتر دی فنیل کاربازید به فلاسک حجمی ۱۰ میلی لیتری که حاوی ۵ میلی لیتر محلول شست و شو (بافر شست و شو) است، اضافه کنید و سپس با آب دی یونیزه به حجم برسانید و مخلوط نمایید.

پ) محلول های کالیبراسیون و شاهد را آنالیز کنید (مراحل ۱۵ تا ۲۰)

۱۳. حداقل ۲ بار نمونه شاهد را آنالیز کنید و به ازای آنالیز هر ۲۰ نمونه اصلی، بایستی یک نمونه شاهد آنالیز شود. همچنین حداقل ۳ محلول استاندارد، ۳ بار آنالیز شود.

۱۴. منحنی خط کالیبراسیون برای کروم ۶ ظرفیتی رسم شود.

نکته: به عنوان جایگزین مراحل ۱۲، ۱۳ و ۱۴ از استاندارد داخلی هم می توان استفاده کرد.

سنجش

۱۴. دستگاه اسپکتروفتومتری را روشن کنید و اجازه دهید به دمای مناسب برسد و گرم گردد.

۱۵. دستگاه را بر روی طول موج ۵۴۰ نانومتر تنظیم کنید. پارامترهای دیگر دستگاه را مطابق با دستورالعمل تنظیم کنید.

۱۶. کووت کوآرتزی را ۳ بار با آب دی یونیزه شست و شو دهید، سپس با محلول شاهد شست و شو نماید.

۱۷. نمونه شاهد را اندازه گیری کنید. اسپکتروفتومتر را صفر کنید.

۱۸. درب ویال های سوسوزن که حاوی محلول های نمونه می باشند را باز کرده و نمونه را آنالیز کنید.

الف) پس از آنالیز نمونه ها کووت ها خالی شده و محلول آنها دور ریخته شود.

ب) مجدداً کووت را با نمونه پر کنید و آنالیز نمایید.

پ) کووت را در اسپکتروفتومتر قرار دهید.

نکته: کووت را کامل تمیز کرده، به صورتی که هیچ رطوبتی نداشته باشد. مواظب باشید کووت فقط در سمت مات شده قرار گیرد.

۱۹. نمونه ها را آنالیز کنید و جذب آنها را ثبت نمایید.

نکته: اگر ارزش جذب بیشتر از ۲ واحد جذب بود، محلول را رقیق کرده و دوباره آنالیز کنید.

محاسبات

۲۰. با کمک منحنی کالیبراسیون، مقدار کروم ۶ ظرفیتی در هر محلول (نمونه اصلی (W(mg)) و نمونه شاهد (B(mg)) را مشخص کنید.

نکته: اگر از استاندارد داخلی استفاده شده، تنظیمات مناسب را از گراف کالیبراسیون به دست آورید.

۲۱. غلظت را با فرمول زیر برای کروم ۶ ظرفیتی محاسبه کنید:

$$C \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{(W - B)}{V}$$

نکته ۱: اگر نمونه در طی آماده سازی رقیق شد، مطمئن شوید فاکتور رقیق سازی در محاسبات اعمال گردیده است.

نکته ۲: اگر غلظت کروم ۶ ظرفیتی بر اساس اسید کرومیک گزارش شد (CrO₃)، آن را در ۱/۹۲ ضرب کنید (وزن مولکولی اسید کرومیک / وزن مولکولی کروم)

ارزیابی روش

این روش در آزمایشگاه با فیلترهای اسپایک ارزیابی شده و دارای گواهی تایید می باشد. این یک مرجع کمیسیون اروپایی است که انسیتو برای آن را مرجعی برای مواد و اندازه گیری آنها می داند. برای اندازه گیری کروم ۶ ظرفیتی و کروم کل در جوشکاری، از فیلتر فایبرگلاس استفاده می شود. همچنین این روش در محیط های کاری ارزیابی شده و صحت آن از طریق NIOSH نیز تایید شده است.

در این روش انواع فیلترهای جایگزین مثل PTEE، فایبرگلاس یا کوارتزی می‌تواند استفاده شود. فقط قبل از استفاده باید امتحان شود و مطمئن شویم که کروم ۶ ظرفیتی بر روی آنها پایدار است. در طول نمونه‌برداری در محیط‌های حاوی آهن یا اسید، می‌توان فیلترها را از قبل آماده نمود.

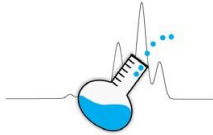
منابع:

1. NIOSH [1994]. Chromium, hexavalent: Method 7600. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH manual of analytical methods. 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113 [www.cdc.gov/niosh/nmam/].
2. ASTM [2013]. Standard test method for the determination of hexavalent chromium in workplace air by ion chromatography and spectrophotometric measurement using 1,5-diphenylcarbazide: method D6832-13. West Conshohocken, PA: ASTM International. DOI: 10.1520/D6832-13.
3. Marlow D, Wang J, Wise TJ, Ashley K [2000]. Field test of a portable method for the determination of hexavalent chromium in workplace air. Am Lab 32(15):26–28.
4. Wang J, Ashley K, Marlow D, England EC, Carlton G [1999]. Field method for the determination of hexavalent chromium by ultrasonication and strong anion-exchange solid-phase extraction. Anal Chem 71(5):1027–1032.
5. Wang J, Ashley K, Kennedy ER, Neumeister C [1997]. Determination of hexavalent chromium in industrial hygiene samples using ultrasonic extraction and flow injection analysis. Analyst 122(11):1307–1312.
6. Foster RD, Howe AM, Cottrell SJ, Northage C [1996]. An investigation of the exposure of workers to hexavalent chromium in the air of plating works. Sheffield, UK: Health and Safety Executive, Health and Safety Laboratory, HSL Report IR/L/95/15.
7. Molina D, Abell MT [1987]. An ion chromatographic method for insoluble chromates in paint aerosol. Am Ind Hyg Assoc J 48(10):830–835.
8. Ndung'u K, Djane N-K, Malcus F, Mathiasson L [1999]. Ultrasonic extraction of hexavalent chromium in solid samples followed by automated analysis using a combination of supported liquid membrane extraction and UV detection in a flow system. Analyst 124(9):1367–1372.
9. Health and Safety Executive [1988]. Total hexavalent chromium compounds in air—colorimetric laboratory method using 1,5-diphenylcarbazide: MDHS 61. In: Methods for the determination of hazardous substances. London: Health and Safety Executive.
10. NIOSH [2013]. Criteria for a recommended standard: occupational exposure to hexavalent chromium. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2013-128 [www.cdc.gov/niosh/docs/2013-128/].
11. Skoog DA, West DM, Holler FJ [1988]. Fundamentals of analytical chemistry. New York: W.B. Saunders.
12. EC/IRMM [1997]. Certificate of analysis, CRM 545: and total leachable in welding dust loaded on a filter. Brussels: Commission of the European Communities, Institute for Reference Materials and Measurements.
13. NIOSH [1995]. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. By Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 95-117 [www.cdc.gov/niosh/docs/95-117/pdfs/95-117.pdf].

نویسنده روش:

Kevin Ashley, Ph.D., NIOSH/DART; Jin Wang, Ph.D., NIOSH/HELD; David Marlow, NIOSH/DART; James Boiano, CIH, NIOSH/DSHEFS.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

	شماره روش: ۷۷۰۴ تاریخ انتشار: شماره ۱: ۶ آوریل ۲۰۰۷ شماره ۲: ۱۲ دسامبر ۲۰۱۵	
بریلیم در هوا به وسیله فلورومتري BERYLLIUM in Air by Fluorometry		
CAS: 7440-41-7	RTECS: DS1750000	فرمول شیمیایی: Be
وزن مولکولی: ۹/۰۱۲۱		
اسامی مترادف: بریلیم فلزی، بریلیم اکسید با فرمول مولکولی BeO (بریلیا)		
ویژگی ها: جامد، دانسیته ۱/۸۵ g/mL، نقطه ذوب ۲۷۸۰°C، فشار بخار صفر کیلوپاسکال در دمای ۲۵°C		
نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز 2 µg/m³, C=5 µg/m³, peak 25 µg/m³: OSHA 0.5 µg/m³: NIOSH REL 2 µg/m³: MSHA 2 µg/m³ (action level 0.2 µg/m³): DOE OTHER OELs: جدول شماره ۵		
سنجش روش سنجش: فلورومتري UV/VIS ترکیبات آنالیت: کمپلکس هیدروکسی بنزو کینولین سولفونات (HBQS) با بریلیم حلال: آمونیوم بی فلوراید (آبدار)، ۱۰ گرم در لیتر محلول شناسایی: حاوی ۶۳/۴ میکرومول بر لیتر HBQS و ۲/۵ میلی مول بر لیتر EDTA و ۵۰/۸ میلی مول در لیتر لیزین مونوهیدروکلراید (اختیاری). در صورت لزوم pH با ۱۰ مول بر لیتر NaOH بر روی ۱۲/۸۵ تنظیم گردد. آشکارساز: برانگیختگی در ۳۶۰ تا ۳۹۰ نانومتر و انتشار یکپارچه بین ۴۷۰ تا ۴۸۰ نانومتر، بالاترین طول موج ۴۷۵ نانومتر کالیبراسیون: محلول های استاندارد بریلیم محدوده کالیبراسیون استاندارد: ۰/۰۰۵ µg تا ۶ در هر فیلتر [۱] حد تشخیص: ۰/۰۰۱ میکروگرم به ازای هر فیلتر دقت نمونه بردار: ۰/۰۲۱ برای ۰/۲ میکروگرم در هر فیلتر ۰/۰۷۶ برای ۱/۵ میکروگرم در هر فیلتر ۰/۰۵۲ برای ۳ میکروگرم در هر فیلتر		نمونه برداری نمونه بردار: فیلتر غشائی استر سلولزی یا فیلتر نایلون با قطر ۲۵ یا ۳۷ میلی متر و قطر منافذ ۰/۸ میکرون دبی: ۱ تا ۴ لیتر بر دقیقه حداقل حجم نمونه برداری: ۲۴۰ لیتر حداکثر حجم نمونه برداری: ۲۰۰۰ لیتر روش جابه جایی نمونه: معمول پایداری نمونه: پایدار نمونه های شاهد: ۳ نمونه

احتیاط‌های ویژه در طول نمونه برداری و آنالیز از وسایل حفاظت فردی مناسب استفاده کنید. استفاده از دستکش مناسب، محافظ چشم، روکش آزمایشگاهی و غیره هنگام کار با مواد شیمیایی ضروری است. آماده سازی و آنالیز نمونه را در یک مکان تمیز و دارای تهویه مناسب انجام دهید که به خوبی از هرگونه آلودگی احتمالی ناشی از برلیوم پاک شده باشد. هر ناحیه‌ای از پوست که تحت تأثیر محلول‌های انحلال یا شنا سازی قرار گرفته باشد، باید فوراً با آب فراوان شسته شود. آمونیوم بی فلوراید باعث خوردگی شیشه می‌شود، بنابراین ضروری است که تمام محلول‌های آمونیوم بی فلوراید در ظروف آزمایشگاهی پلاستیکی نگهداری شوند. از تماس با پوست یا چشم یا استنشاق بخار خودداری کنید.	صحت محدوده مطالعه: ۰/۰۰۰۱ تا ۶ میکروگرم در هر فیلتر [۱،۲] تورش: ناچیز [۱،۲] دقت کلی: ۰/۰۹۴ صحت: ۱۸/۹٪
کاربرد محدوده کاری این روش ۰/۰۰۰۵ میکروگرم بر متر مکعب تا ۰/۶ میکروگرم بر متر مکعب برای نمونه هوای ۱۰۰۰ لیتری است. این روش تجزیه برای برلییم کل (total beryllium) است و برای ترکیبات خاص برلیوم نیست.	
مداخله‌گرها اگر غلظت آهن زیاد باشد، تداخل جزئی آهن می‌تواند ایجاد شود. نمونه‌های با آهن بالا رنگ زرد یا طلایی را نشان می‌دهند. این تداخل را می‌توان با ساکن نگهداشتن محلول برای ته نشینی به مدت حداقل دو ساعت، به حداقل رساند. در این مدت محلول شفاف شده و سپس عصاره نمونه را قبل از استفاده فیلتر کنید. یک روش جایگزین فیلتر کردن محلول این است که پس از ۳۰ دقیقه ثابت نگه داشتن، محلول از روی یک فیلتر آبدوست با اندازه منافذ ۰/۲ میکرومتر یا کوچکتر عبور داده شود.	
روش‌های دیگر روش ۷۳۰۰ (هضم صفحه داغ و طیف سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی) یک روش جایگزین برای تعیین برلییم عنصری [۳] است. اما به دلیل محدودیت این روش، برای تشخیص بهتر، روش ASTM D7202 روشی مشابه برای تشخیص برلییم عنصری توسط فلورسانس است [۴].	
تجهیزات ۱. نمونه‌بردار: فیلتر غشایی، استر سلولز مخلوط (MCE) یا نایلون، قطر منافذ ۰/۸ میکرومتر، قطر ۲۵ یا ۳۷ میلی‌متر ۲. پمپ نمونه‌برداری فردی، ۱ تا ۴ لیتر در دقیقه، با گیره و لوله اتصال انعطاف‌پذیر. ۳. فلورومتر فرابنفش/مرئی (UV/Vis) با لامپ تحریک $\lambda = 380$ نانومتر) و آشکارساز مرئی با زمان ادغام (۴۰۰ نانومتر تا ۷۰۰ نانومتر، $\lambda_{max} \approx 475$ نانومتر) یا فیلترهای نوری برای طول موج‌های مناسب ۳۰ نانومتری (برانگیختگی تا ۳۹۰ نانومتر؛ گسیل ≈ 475 نانومتر، با پهنای کامل در نصف حداکثر ± 5 نانومتر). ۴. همزن مکانیکی، تکان دهنده یا چرخاننده. ۵. بلوک داغ (برای استخراج اکسید برلیوم).	مواد شیمیایی مصرفی ۱. آمونیوم بی فلوراید ۲. اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA)، نمک دی سدیم، دی هیدرات. ۳. 10-Hydroxybenzo[h]quinoline-7-sulfonate (HBQS) ۴. L-Lysine monohydrochloride. ۵. هیدروکسید سدیم ۶. آب، دیونیزه شده ۷. حلال؛ آمونیوم بی فلوراید آبدار، ۱۰ گرم در لیتر (تهیه شده با حل کردن آمونیوم بی فلوراید در آب دیونیزه شده حل گردد). ۸. محلول شناسایی؛ ۶۳/۴ میکرومول در لیتر HBQS، ۲/۵ میلی مول در لیتر EDTA، و ۵۰/۸ میلی مول در لیتر لیزین مونوهیدروکلراید.

۶. کووت فلورسانس؛ یکبار مصرف، قطر ۱۰ میلی متر، شفاف در برابر اشعه UV/Vis ۷. لوله سانتریفیوژ؛ پلاستیکی، ۱۵ میلی لیتر. ۸. فیلترهای سرنگی؛ پلی پروپیلن آبدوست، اندازه منافذ ۰/۲ میکرومتر، قطر ۲۵ میلی متر، در محفظه های پلاستیکی. توجه: فیلترهای پلی تترافلوئورو اتیلن (PTFE) برای این روش نامناسب هستند. ۹. پیپت؛ مکانیکی، در اندازه های مختلف. ۱۰. درپوش پیپت؛ پلاستیکی، یکبار مصرف، در اندازه های مختلف. ۱۱. ظروف آزمایشگاهی؛ پلاستیکی (برای مثال، بشر، فلاسک، سیلندر مدرج)، در اندازه های مختلف. ۱۲. پنس؛ پلاستیکی یا با روکش پلاستیکی ۱۳. دستمال مرطوب آزمایشگاهی ۱۴. تجهیزات حفاظت فردی (مانند ماسک تنفسی، دستکش، روپوش آزمایشگاهی، عینک ایمنی)، در صورت لزوم.	pH با ۱۰ مول بر لیتر NaOH بر روی ۱۲/۸۵ تنظیم گردد. یک روش آماده سازی جایگزین از محلول رنگ بدون لیزین (بدون لیزین) با افزودن ۱/۱۰۴ گرم EDTA و ۶۴ میکرومول از رنگ HBQS-۱۰ در ۹۰۰ میلی لیتر آب ساخته می شود. پس از به دست آمدن محلول شفاف، ۱۱۴/۵ میلی لیتر NaOH با نرمالیه ۲ به آن اضافه شده و مخلوط می شود، تا رنگ نهایی محلول به دست آید. pH محلول رنگی ۱۳/۲ است. محلول رنگی بدون لیزین (که به صورت تجاری موجود است) ممکن است برای تمام اهداف آنالیز استفاده شود. ۹. محلول استاندارد بریلیم؛ ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر ۱۰. واسطه ی اسپایک شده با برلیوم *به اقدامات احتیاطی ویژه مراجعه کنید.
---	--

آماده سازی کپسول های داخلی قبل از نمونه برداری

نمونه برداری

۱. پمپ نمونه برداری فردی را با یک نمونه بردار شاهد کالیبره کنید.
۲. نمونه برداری را با سرعت جریان بین ۱ تا ۴ لیتر در دقیقه، برای یک نمونه ی ۲۴۰ تا ۲۰۰۰ لیتری انجام دهید. بارگذاری فیلتر از ۲ میلی گرم گرد و غبار کلی تجاوز نکند.
۳. پس از نمونه برداری، فیلترها را با استفاده از پنس تمیز از قاب آن خارج کنید و در لوله های سانتریفیوژ پلاستیکی ۱۵ میلی لیتری برچسب دار قرار دهید.

آماده سازی نمونه

۴. پنج میلی لیتر از حلال (آمونیم بی فلوراید، ۱۰ گرم در لیتر) را به هر لوله سانتریفیوژ ۱۵ میلی لیتری حاوی نمونه فیلتر هوا اضافه کنید و روی هر لوله را درپوش بگذارید.
۵. هر لوله را در یک چرخاننده مکانیکی قرار دهید و حداقل ۳۰ دقیقه بچرخانید.
- توجه: برای اینکه فیلتر به خوبی خیس شود، چرخاننده ممکن است با یک تکان دهنده یا همزن جایگزین شود. فرایند سونیکاسیون نیز می تواند موثر باشد. برای انحلال مواد نسوز مانند اکسید بریلیوم با حرارت بالا، هم زدن محلول باید با حرارت دادن در 85°C به مدت ۶۰ دقیقه یا بیشتر جایگزین شود. فرایند انحلال استاندارد وابسته به اندازه ذرات است [۶]. دو منبع BeO مورد استفاده برای اعتبارسنجی روش در گزارش داده های پشتیبان [۷] توضیح داده شده است.
۶. هر محلول را با یک فیلتر سرنگی پلی پروپیلن هیدروفیل در یک لوله تمیز فیلتر کنید.
- توجه: این لوله باید قابلیت پذیرش یک درپوش را داشته باشد تا در صورت نیاز محلول ذخیره شود و بعداً برای آنالیز مجدد استفاده گردد.
۷. ۰/۱ میلی لیتر از هر فیلتر حل شده را به داخل کووت های حاوی ۱/۹ میلی لیتر محلول تشخیص منتقل نمایید. درب آن را ببندید و مخلوط کنید.
- توجه: روش فوق معمولاً برای آنالیز محدوده ای از ۰/۰۵ تا ۶ میکروگرم بریلیم در نمونه بردار استفاده می شود. نسبت های جایگزین محلول و محلول شناسایی ممکن است برای آنالیز محدوده های جایگزین غلظت بریلیم استفاده شوند. برای آزمایش محدوده ۰/۰۵ تا ۰/۴ میکروگرم

بریلیم، ۰/۴ میلی لیتر از فیلتر نمونه به ۱/۶ میلی لیتر از محلول تشخیص در کووت‌ها اضافه می‌شود. محلول رنگی بدون لیزین همچنین ممکن است برای به دست آوردن محدودیت‌های تشخیص کمتر در نسبت رقیق‌سازی ۳ برابری (×۳) استفاده شود، که در آن ۱/۳۳ میلی لیتر از محلول رنگی با ۰/۶۷ میلی لیتر از عصاره‌های محلول فیلتر شده (جدول ۳) مخلوط می‌شود. و بریلیم در محدوده‌ای از ۰/۰۰۵ تا ۰/۴ میکروگرم ممکن است شناسایی شود.

توجه: اگر غلظتی از آهن یا تیتانیوم بالا مشکوک است یا مشهود است (به دلیل رسوب معلق)، اجازه دهید محلول ته‌نشین شود و محلول را با استفاده از فیلتر سرنگی (مانند پلی اتر سولفون یا پلی پروپیلن هیدروفیل) فیلتر کنید.

توجه: پایداری محلول شناسایی و حلال بیش از ۶ ماه و محلول اندازه‌گیری که مخلوطی از هر دو است، بیشتر از ۳۰ روز است. محلول‌ها باید در ظروف در بسته و دور از نور نگهداری شوند.

توجه: اگر نمونه‌ها مشکوک به داشتن آلاینده‌ای هستند که فلورسانس تولید می‌کند و دارای طیف‌های تحریک و انتشار است که با سیگنال تولید شده توسط رنگ فلور سنت مت‌صل به بریلیم همپوشانی دارد، این آلاینده باید حذف شود. وجود چنین آلاینده‌ای را می‌توان با قرار دادن نمونه فیلتر شده در معرض تحریک فلورسانس پس از مرحله استخراج (بدون افزودن رنگ فلورسنت) تأیید کرد. اگر یک سیگنال فلورسانس تشخیص داده شود، آن سیگنال به وجود یک آلاینده فلور سنت نسبت داده می‌شود. برای حذف آلاینده، زغال چوب فعال با خلوص بالا به محلول استخراج بریلیم (۱۰ میلی گرم در میلی لیتر) اضافه می‌شود و فرآیند استخراج در دمای بالا (۸۰ تا ۹۰ °C) به مدت حداقل ۴۵ دقیقه انجام می‌شود. اگر روش استخراج بریلیم قبلاً انجام شده باشد، پس از افزودن زغال فعال، فرآیند استخراج در دمای بالا تکرار می‌شود. محلول برای حذف زغال فعال قبل از اضافه کردن آن به محلول تشخیص برای ساخت محلول اندازه‌گیری فیلتر می‌شود [۸].

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۸. فلورومتر را با محلول‌های استاندارد ذخیره بریلیم کالیبره کنید. یک نمودار کالیبراسیون بر حسب شدت فلورسانس در مقابل غلظت بریلیم استاندارد (ng/ml) تهیه کنید.

توجه: برای آزمایش محدوده ۰/۰۵ تا ۶ میکروگرم بریلیم در محیط نمونه‌برداری، محلول‌های استاندارد بریلیم با استفاده از استانداردهای طیف‌سنجی بریلیم رقیق شده و با محلول آمونیوم بی‌فلوراید ساخته می‌شوند. مجموعه‌ای از محلول‌های استاندارد ذخیره توصیه شده (۸۰۰، ۲۰۰، ۴۰، ۱۰ و ۰) نانوگرم در میلی لیتر است. همانند نمونه‌ها، استانداردهای موجود برای آنالیز با افزودن ۰/۱ میلی لیتر استاندارد ذخیره بریلیم به ۱/۹ میلی لیتر محلول شناسایی (رقیق سازی ۲۰ برابری) آماده می‌شوند. لطفاً جدول ۱ را ببینید. هر یک از دو راه حل تشخیصی ممکن است استفاده شود.

توجه: برای آزمایش محدوده ۰/۰۰۵ تا ۰/۴ میکروگرم بریلیم بر روی محیط نمونه‌برداری، یک سری محلول استاندارد (۸۰، ۲۰، ۴، ۱ و ۰) نانوگرم در میلی لیتر تهیه می‌شود. این استانداردهای دارای غلظت کمتر از بریلیم را می‌توان با رقیق سازی ۱۰ برابری استانداردهای موجود تهیه کرد. همانند نمونه‌ها، این استانداردهای ذخیره برای آنالیز با افزودن ۰/۴ میلی لیتر بریلیم به ۱/۶ میلی لیتر محلول شناسایی (رقیق سازی ۵ برابری) آماده می‌شوند. لطفاً جدول ۲ را ببینید. هر یک از دو راه حل شناسایی ممکن است استفاده شوند.

توجه: هنگام استفاده از محلول رنگ بدون لیزین، برای آزمایش محدوده‌ای از ۰/۰۰۵ تا ۰/۴ میکروگرم می‌توان از یک سری محلول‌های ذخیره توصیه شده (۲/۴، ۰/۶، ۰/۳، ۰/۱۵، صفر) در محیط آزمایش استفاده کرد. استانداردها برای آنالیز با افزودن ۰/۶۷ میلی لیتر بریلیم به ۱/۳۳ میلی لیتر محلول شناسایی (رقیق سازی ۳ برابری) آماده می‌شوند. این رقیق سازی باعث ایجاد بریلیم در غلظت‌های ppb (۰/۸، ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۵، صفر) می‌شوند. لطفاً جدول ۳ را ببینید. فیلترهای هوای MCE و کپسول‌های سلولزی با فیلترهای MCE با محلول بریلیم استات پر شده و پس از استخراج بریلیم در ۵ میلی لیتر محلول ۱٪ ABF در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه در سه نسخه آنالیز می‌شوند و سپس با محلول رنگی بدون لیزین مخلوط می‌گردند. در رقیق سازی ۳ برابری نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. تفاوت در میانگین سیگنال‌های فلورسنت از نمونه‌های شاهد و استاندارد به مقدار صفر از قرائت‌های فلورسنت فیلترهای اسپیک شده کم شد.

توجه: اگر نسبت‌های جایگزین محلول و محلول شناسایی برای آماده‌سازی نمونه استفاده شود، نسبت مشابهی برای محلول‌های کالیبراسیون مورد نیاز است.

۹. حداقل یک بار در هر ۲۰ نمونه، یک استاندارد ذخیره، یک معرف شاهد و یک واسطه شاهد را آنالیز کنید. اطمینان حاصل کنید که محدوده غلظت استانداردهای ذخیره از سطوح بریلیم موجود در نمونه‌ها می‌گذرد.

۱۰. یک قسمتی از محیط نمونه و سنبله‌های نامشخص آن را در هر ۲۰ نمونه (حداقل سه عدد در هر مجموعه نمونه) را آنالیز کنید تا مطمئن شوید که درصد بازیافت تحت کنترل است (مثلاً 15 ± 100). نتایج نمونه در صورتی صحیح است که میانگین بازیافت به طور قابل توجهی از ۱۰۰٪ متفاوت نباشد.

توجه: اگر مشکوک به وجود اکسید بریلیم هستید، توصیه می‌شود از اکسید بریلیم برای محیط نمونه و سنبله‌های نامشخص استفاده شود.

سنجش

۱۱. برای هر نمونه، شدت فلورسانس را در λ_{max} یا با فیلتر نوری برای طول موج مناسب بدست آورید.

۱۲. اگر پاسخ فلورسانس برای هر یک از نمونه‌ها بالاتر از محدوده پاسخ‌های استانداردهای موجود باشد، فیلتر نمونه را با محلول رقیق کنید، مجدداً آنالیز نمایید و ضریب رقیق‌سازی مناسب (D) را در محاسبات بعدی اعمال کنید.

محاسبات

۱۳. غلظت محلول را برای هر فیلتر نمونه، C_s (ng/mL) و فیلتر شاهد، C_b (ng/mL) از نمودار کالیبراسیون بدست آورید.

۱۴. با استفاده از حجم انحلال (معمولاً ۵ میلی‌لیتر) نمونه، V_s (mL) و محیط شاهد، V_b (mL)، غلظت، C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)، بریلیم را در حجم هوای نمونه‌برداری شده، V (L) محاسبه کنید. همچنین ضریب رقیق‌سازی (D) را در نظر بگیرید.

$$C = D \times (C_s V_s - C_b V_b) / V \text{ ng/L or } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

توجه: جداول ۱، ۲ و ۳ را می‌توان برای ارتباط مقدار بریلیم در محیط نمونه‌برداری با غلظت بریلیم در محلول استفاده کرد. جدول ۱ برای آزمایش محیط با ۰/۲ تا ۴ میکروگرم بریلیم در رقیق‌سازی ۲۰ برابری است. جدول ۲ برای آزمایش محیط با ۰/۰۲ تا ۰/۴ میکروگرم بریلیم در رقیق‌سازی ۵ برابری است. و جدول ۳ برای آزمایش محیط با ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۱۲ میکروگرم بریلیم در رقیق‌سازی ۳ برابری است. برای هر یک از این رقیق‌سازی‌ها می‌توان از محلول رنگی بدون لیزین استفاده کرد، اما برای رقیق‌سازی ۳ برابری باید از محلول رنگی بدون لیزین استفاده کرد.

جدول ۱. همبستگی مقدار بریلیم در محیط نمونه‌برداری با غلظت بریلیم استاندارد و غلظت بریلیم آنالیت، با فرض اینکه ۰/۱ میلی‌لیتر نمونه یا استاندارد ذخیره به ۱/۹ میلی‌لیتر محلول شناسایی (رقیق‌سازی ۲۰ برابری) اضافه شده است.

غلظت بریلیم در استاندارد ذخیره (ng/mL)	غلظت بریلیم هنگام آنالیز (ng/mL)	مقدار بریلیم در محیط (ng)*
0	0	0
10	0.5	50
40	2	200
200	10	1000
800	40	4000

*برابر استاندارد غلظت (ng/mL) × حجم (۵ میلی‌لیتر) محلول مورد استفاده برای استخراج محیط

جدول ۲. همبستگی مقدار بریلیم در محیط نمونه برداری با غلظت بریلیم استاندارد و غلظت بریلیم آنالیت، با فرض اینکه ۰/۴ میلی لیتر نمونه یا استاندارد ذخیره به ۱/۶ میلی لیتر محلول تشخیص (رقیق سازی ۵ برابری) اضافه شده است.

مقدار بریلیم در محیط (ng)*	غلظت بریلیم هنگام آنالیز (ng/mL)	غلظت بریلیم در استاندارد ذخیره (ng/mL)
0	0	0
5	0.2	1
25	1	4
100	4	20
400	16	80

*برابر استاندارد غلظت (ng/mL) × حجم (۵ میلی لیتر) محلول مورد استفاده برای استخراج محیط

جدول ۳. همبستگی میزان بریلیم در محیط های نمونه برداری با غلظت بریلیم استاندارد و غلظت بریلیم آنالیت، با فرض اینکه ۰/۶۷ میلی لیتر نمونه یا استاندارد ذخیره به ۱/۳۳ میلی لیتر محلول رنگ بدون لیزین (رقیق سازی ۳ برابر) اضافه شده است.

مقدار بریلیم در محیط (ng)*	غلظت بریلیم هنگام آنالیز (ng/mL)	غلظت بریلیم در استاندارد ذخیره (ng/mL)
0	0	0
0.75	0.05	0.15
1.5	0.1	0.3
3	0.2	0.6
12	0.8	2.4

*برابر استاندارد ذخیره غلظت (ng/mL) × حجم (۵ میلی لیتر) محلول مورد استفاده برای استخراج محیط

غلظت بریلیم محلول های استاندارد پس از اختلاط با محلول های رنگی ng/ml ۰/۸، ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۵ و صفر بود. نمونه ها در سه تکرار آنالیز شدند، میانگین ها و انحرافات استاندارد نشان داده شده است.

جدول ۴. آنالیز فیلترهای MCE حاوی بریلیوم و قرارگیری کپسول فیلتر سلولزی با استفاده از رقیق سازی ۳ برابری محلول استخراج با محلول رنگی بدون لیزین.

غلظت بریلیم هنگام آنالیز روی فیلتر اسپیک شده محل کپسول داخلی (μg)	غلظت بریلیم هنگام آنالیز روی فیلتر MCE اسپیک شده (μg)	غلظت اسمی بریلیم در فیلتر اسپیک شده، (μg)
-0.0001±3.7E-5	0.0000±1.2E-5	0
0.0005±3.6E-5	0.0004±1.9E-5	0.0005
0.0009±2.6E-5	0.0009±2.4E-5	0.001
0.0020±1.1E-4	0.0018±4.0E-5	0.002
0.0045±6.4E-4	0.0043±1.3E-5	0.005
0.046±1.0E-3	0.045±5.5E-4	0.05
0.45±4.0E-3	0.42±3.5E-3	0.48

جدول ۵. سایر OEL ها و دستورالعمل‌های منتشر شده

حد مواجهه تنفسی کوتاه مدت ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	حد مواجهه تنفسی ۸ ساعته ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	سازمان یا کشور
۰.۰۶ (قابل استنشاق)؛ ۰.۱۴ (قابل تنفس)	۰.۰۶ (قابل استنشاق)؛ ۰.۱۴ (قابل تنفس)	آلمان
	0.05	ACGIH TLV® *
	2	استرالیا فرانسه نیوزلند سودان سنگاپور سوئیس بریتانیا
	0.15	کانادا
	0.2	اسپانیا ایرلند لهستان
	1	جمهوری چک لتونی ژاپن نروژ
0.4	0.1	فنلاند
0.1	0.5	چین
0.8	2	استرالیا
2	1	دانمارک
2	2	مجارستان
10	2	بلژیک کانادا (انتاریو) و کره

* اختصارات:

ACGIH: انجمن متخصصین بهداشت صنعتی آمریکا، TLV = حد آستانه مجاز

آحدود مواجهه شغلی و دستورالعمل‌هایی که غیر از حدود مجاز مواجهه توصیه شده (REL) توسط NIOSH مورد بازبینی قرار نگرفته‌اند. حدود مواجهه و دستورالعمل‌های شغلی سایر کشورها به عنوان کمکی برای کاربران NMAM که به دنبال اطلاعات بیشتر هستند، ارائه می‌شود. گنجاندن این استانداردها و دستورالعمل‌ها به منزله تایید NIOSH نیست.

ارزیابی روش

این روش [۱، ۲، ۷] مطابق با دستورالعمل‌های منتشر شده [۹] ارزیابی گردیده است. آزمایش‌ها با استفاده از یک دستگاه فلور سانس قابل حمل Optics® Ocean با اجزای زیر انجام شد:

طیف سنج USB 200 با توری طیفی #۲ (UV/Vis 600)، لامپ LS-1 (۳۸۰ نانومتر) در محفظه LS-450، ریخته‌گری UV-2، فیلتر خطی OFLV 200-850، لنز جمع‌آوری L2 و شکاف -۲۰۰.

آزمایش‌ها در حالت تابش نسبی با استفاده از زمان‌های ادغام ۲ یا ۵ ثانیه‌ای انجام شد.

روش با استفاده از اکسید بریلیوم اسپیک شده روی فیلترهای مخلوط استر سلولز (MCE) در مقادیر مختلف (۰/۳، ۰/۴، ۱/۵، ۰/۳، ۰/۶) در مقادیر مختلف (۰/۳، ۰/۴، ۱/۵، ۰/۳، ۰/۶) ارزیابی شد [۲، ۶].

پایداری طولانی مدت نمونه‌ها (تعداد $[n] = 30$) به مقدار ۰/۱ میکروگرم بریلیوم روی فیلترهای MCE تأیید شد. نمونه‌ها در روز اول ($n=12$) و سپس یک هفته ($n=6$)، ده روز ($n=3$)، دو هفته ($n=3$)، سه هفته ($n=3$) و یک ماه آنالیز شدند ($n=3$) پس از ارزیابی هیچ کاهشی در سیگنال فلورسانسی نمونه‌های تهیه شده و آنالیز شده پس از نگهداری تا سی روز مشاهده نشد.

آزمایش‌های تداخل با استفاده از محلول‌های صفر 100 nmol/L و $1 \mu\text{mol/L}$ بریلیوم در حضور 0.4 mmol/L Fe, Cu, Co, Ca, Al، Zn یا W, V, U, Sn, Pb, Ni, Li, Ti انجام شد.

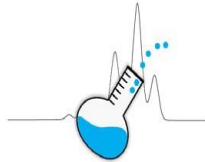
(آزمایش‌های جداگانه برای هر تداخل بالقوه انجام شد). ارزیابی‌های بین آزمایشگاهی روش نیز انجام شد [۱۰، ۱۱].

روش با استفاده از محلول شناسایی بدون لیزین در فیلترهای MCE و کپسول‌های داخلی SOLU-SERT (برای مقایسه با محلول شناسایی حاوی لیزین) در جدول ۴ مقایسه و آزمایش گردید. این کار بر روی یک طیف سنج Turner Biosystems, Glomax™ (Sunnyvale, CA) با فیلتر در طول موج انتشاری 5 ± 475 نانومتر و طول موج تحریک در ۳۶۰ نانومتر انجام شد.

1. Agrawal A, Cronin J, Tonazzi J, McCleskey TM, Ehler DS, Minogue EM, Whitney G, Brink C, Burrell AK, Warner B, Goldcamp MJ, Schlecht PC, Sonthalia P, Ashley K [2006]. Validation of a standardized portable fluorescence method for determining trace beryllium in workplace air and wipe samples. *J Environ Monit* 8: 619- 624.
2. Ashley K, Agrawal A, Cronin J, Tonazzi J, McCleskey TM, Burrell AK, Ehler DS [2007]. Ultra-trace determination of beryllium in occupational hygiene samples by ammonium bifluoride extraction and fluorescence detection using hydroxybenzoquinoline sulfonate. *Anal Chim Acta* 584: 281-286.
3. NIOSH [1994]. Elements by ICP (nitric/perchloric acid ashing): Method 7300 (supplement issued 3/15/03). In: NIOSH manual of analytical methods. 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113.
4. ASTM [2015]. D7202 – Standard test method for determination of beryllium in the workplace using field-based extraction and fluorescence detection. West Conshohocken, PA: ASTM International.
5. Matsumiya H, Hoshino H, Yotsuyanagi T [2001]. A novel fluorescence reagent, 10-hydroxybenzo[h]quinoline-7-sulfonate, for selective determination of beryllium(II) ion at pg cm⁻³ levels. *Analyst* 126:2082–2086.
6. Goldcamp MJ, Goldcamp DM, Ashley K, Fernback JE, Agrawal A, Millson M, Marlow D, Harrison K [2009]. Extraction of beryllium from refractory beryllium oxide with dilute ammonium bifluoride and determination by fluorescence – A multi-parameter performance evaluation. *J Occup Environ Hyg* 6: 735-744.
7. McCleskey TM, Agrawal A, Ashley K [2007]. Backup data—method nos. 7704 and 9110 / beryllium, Issue 1. NIOSH Docket Office, Cincinnati, Ohio, e-mail: NIOSHDOCKET@cdc.gov.
8. Agrawal A, Adams LL, Agrawal A, Cronin JP, Tonazzi JCL, Duran BL [2011]. Beryllium measurement by optical fluorescence in samples contaminated by fluorescent impurities. *J ASTM Int* 8(8), 14 pp. [JAI 103411].
9. Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA [1995]. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 95-117.
10. Ashley K, McCleskey TM, Brisson MJ, Goodyear G, Cronin J, Agrawal A [2005]. Interlaboratory evaluation of a portable fluorescence method for the measurement of trace beryllium in the workplace. *J ASTM Int* 2(9), 8 pp., Paper ID JAI13156.
11. Oatts TJ, Hicks CE, Adams AR, Brisson MJ, Youmans-McDonald LD, Hoover MD, Ashley K [2012]. Preparation, certification and interlaboratory analysis of workplace air filters spiked with high-fired beryllium oxide. *J Environ Monit* 14: 391-401.

T. Mark McCleskey, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM; Kevin Ashley, CDC/NIOSH, Division of Applied Research and Technology; Anoop Agrawal, Berylliant Inc., Tucson, AZ.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

	ذرات فلوراید و اسید هیدروفلوریک به وسیله کروماتوگرافی یونی PARTICULATE FLUORIDES and HYDROFLUORIC ACID by Ion Chromatography	شماره روش: ۷۹۰۶ تاریخ انتشار: شماره ۱: ۱۵ آگوست ۱۹۹۴ شماره ۲: ۲۰ می ۲۰۱۴
CAS: 7664-39-3 RTECS: (HF) MW7875000		فرمول شیمیایی: HF, F وزن مولکولی: (فلوراید) ۱۸/۹۹۸ - (اسید هیدروفلوریک) ۲۰/۰۱
اسامی مترادف: هیدروژن فلوراید، اسید هیدروفلوریک، سدیم فلوراید ویژگی‌ها: اسید هیدروفلوریک: گازی، نقطه ذوب °C ۸۳/۱-، نقطه جوش °C ۱۹/۵، فشار بخار ۷۸۳ میلی متر جیوه (۱۰۴،۴ پاسکال)، چگالی نسبی ۰/۹۸۷ - نمک‌های فلوراید در حضور اسیدها، بخار HF را آزاد می‌کنند. نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز OSHA: (اسید هیدروفلوریک) 3 ppm، (فلورایدها) 2.5 mg/m³ NIOSH: 3 ppm (HF), STEL (HF): 6 ppm • 2.5 mg/m³ (fluorides)		
سنجش روش سنجش: کروماتوگرافی یونی با آشکار ساز هدایتی ترکیبات آنالیت: یون فلوراید (H⁻) محدوده کالیبراسیون استاندارد: یون فلوراید: ۰/۴ mg/l تا ۰/۸ حد تشخیص: ۰/۱ میلی گرم بر لیتر - ۰/۰۹ میلی گرم بر مترمکعب (یون فلوراید برای ۱۲۰ لیتر حجم هوای نمونه برداری شده) دقت نمونه بردار: برای فلوراید ۰/۳۳ و برای اسید هیدروفلوریک ۰/۵۶ حجم تزریق: ۵۰ میکرو لیتر استخراج: محلول آبی کربنات سدیم - بی کربنات سدیم ستون: پیش ستون تبادل آنیون و ستون متوقف کننده	نمونه برداری نمونه بردار: پیش فیلتر نیترات سلولز با خلل و فرج ۰/۸ μm و قطر ۳۷ میلی متر، همراه با فیلتر نیترات سلولز آغشته به Na₂CO₃ با قطر منافذ ۰/۸ μm و قطر ۳۷ میلی متر، جدا شده توسط یک جداکننده شیمیایی بی اثر دبی: ۲-۱ لیتر بر دقیقه حداقل حجم نمونه برداری: ۱۵ لیتر حداکثر حجم نمونه برداری: ۱۰۰۰ لیتر روش جابه جایی نمونه: در دمای °C ۴ پایداری نمونه: • فلوراید: حداقل به مدت ۱۴ روز • اسید هیدروفلوریک: اگر به مدت ۷ روز در دمای °C ۲۰ و بعد از آن در دمای °C ۴ نگهداری شود، به مدت ۲۸ روز ماندگار است. نمونه‌های شاهد: حداقل ۳ نمونه	
احتیاط‌های ویژه اسیدها به ویژه هیدروفلورید برای پوست، چشم‌ها و غشاهای مخاطی بسیار خورنده است. شیشه را حل می‌کند. ظروف آزمایشگاهی پلاستیکی توصیه می‌شود. هنگام کار با اسیدها از دستکش، روپوش آزمایشگاهی و عینک ایمنی استفاده کنید. تمامی کارها باید با تهویه مناسب برای پرسنل و تجهیزات انجام شود. ضروری است که اسید به آب اضافه شود تا از واکنش شدید گرمازا جلوگیری شود.	صحت محدوده مطالعه: ۰/۴ تا ۵/۹ میلی گرم بر مترمکعب برای فلوراید و ۰/۳ تا ۶ ppm برای اسید هیدروفلوریک تورش: ناچیز دقت کلی: ۰/۰۷۴ برای یون فلوراید و ۰/۱۲۵ برای اسید هیدروفلوریک صحت: با استفاده از مرجع ۴ به جای معیار صحت NIOSH تعیین شد.	

کاربرد محدوده کاری (حداقل) ۰/۱ تا ۸ میلی گرم در نمونه برای یک نمونه هوای ۲۵۰ لیتری مناسب است.	
مداخله گر ها ترکیبات فرمات و استات در محیط کار می توانند تداخل مثبت ایجاد کنند. اگر فرمات و استات در هوا موجود باشند، الکترودهای انتخابی یونی جایگزین مناسبتری هستند. کاتیون هایی نامحلول در فلوراید مانند Ca^{2+}, Fe^{3+}, and Al^{3+} می توانند تداخل منفی ایجاد کنند. بازبایی گاز هیدروفلوریک در رطوبت بالا کاهش پیدا می کند.	
روش های دیگر روش NIOSH7906 با ارائه اطلاعات کامل، دقت روش را به روزرسانی می کند و استفاده از فیلتر آغشته شده را به جای پد سلولزی تصفیه شده پیشنهاد می کند. این روش که با روش ISO21438-3 مطابقت دارد، جایگزین روش NIOSH 7903 برای تعیین ذرات فلوراید و هیدروفلوریک گازی در نمونه های محیط کار می شود. مزایای این روش آن است که می تواند امکان جمع آوری بخش قابل استنشاق ذرات فلوراید را با استفاده از پیش فیلتر (که در داخل یک نمونه بردار استنشاقی اختیاری قرار دارد) جمع آوری نماید و می تواند محدودیت های کمتری برای تشخیص و سنجش گاز هیدروفلوریک در دبی بالاتر را در طول نمونه برداری فراهم سازد. روش NIOSH 7902 و ASTM D4765 روش های جایگزینی هستند که برای فلوراید های نامحلول توصیه می شوند که بر تشخیص یون فلوراید توسط الکتروکود انتخاب یونی تکیه دارد.	
مواد شیمیایی مصرفی ۱. آب؛ دیونیزه، مقاومت $M\Omega\text{-cm} \geq 18$ ۲. کربنات سدیم (Na_2CO_3) بی آب؛ محصول انجمن شیمی آمریکا ۳. سدیم هیدروژن کربنات؛ محصول انجمن شیمی آمریکا ۴. فیلتر اشباع شده با ۰/۷۵ مولار Na_2CO_3؛ ۷/۹۵ گرم ماده را در آب دیونیزه حل کنید و بچرخانید تا مخلوط شود. سپس در بالن حجمی دربسته به حجم ۱۰۰ میلی لیتر برسانید و کاملاً مخلوط نمایید. ۵. محلول استوک شوینده؛ ۰/۸ مولار Na_2CO_3، ۰/۱ مولار $NaHCO_3$، ۱۶/۹۶ گرم Na_2CO_3 و ۱/۶۸ گرم $NaHCO_3$ را در آب دیونیزه حل کنید. سپس در بالن حجمی دربسته به حجم ۲۰۰ میلی لیتر برسانید و کاملاً مخلوط نمایید. ۶. محلول شوینده؛ ۸ میلی مولار محلول Na_2CO_3 با نسبت ۰/۱ میلی مولار محلول $NaHCO_3$ - ۱۰ میلی لیتر از ۰/۸ مولار Na_2CO_3 و ۰/۱ مولار محلول استوک $NaHCO_3$ را در یک بالن حجمی ۱ لیتری تا نقطه علامت گذاری شده با آب دیونیزه، رقیق نمایید و به طور کامل مخلوط کنید. محلول شوینده را هر هفته تهیه کنید، تا تازه باشد. ۷. محلول استاندارد فلوراید؛ ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر ۸. محلول استوک کالبراسیون؛ ۱۰۰ میلی گرم بر میلی لیتر (به عنوان آنیون)؛ مقدار ۱۰ میلی لیتر از محلول استاندارد فلوراید در یک	تجهیزات ۱. نمونه برداری: پیش فیلتر نیترات سلولزی با قطر ۳۷ میلی متر و اندازه منافذ ۰/۸ میکرومتر. فیلتر آغشته نشده، ذرات فلوراید را جمع آوری می کند در حالی که فیلتر آغشته شده، بخار هیدروفلوریک را جمع آوری می کند. فیلترها را به صورت پشت سر هم (پیش فیلتر بالا دست فیلتر آغشته قرار دارد) در یک نگهدارنده فیلتر کاست سه قطعه ای با قطر ۳۷ میلی متر که از نظر شیمیایی بی اثر است قرار دهید. ۲. پمپ نمونه برداری فردی ۱ تا ۲ لیتر در دقیقه با لوله اتصال قابل انعطاف ۳. کروماتوگرافی یونی (IC) با پیش ستون ۵۰ میلی متر در ۴ میلی متر، ستون تبادل یونی (۲۰۰ میلی متر در ۴ میلی متر)، ستون متوقف کننده (۴ میلی متر) و آشکار ساز هدایتی که به واحد پردازش داده ها متصل شده است. ۴. حمام اولتراسونیک ۵. ظروف پلاستیک بی اثر ۱۰ میلی لیتری با درپوش پیچی ۶. بالن حجمی ۲۵ تا ۱۰۰۰ میلی لیتر ۷. پیپت ۵۰ تا ۱۰۰۰۰ میکرو لیتری ۸. بشر ۲۵ تا ۱۰۰ میلی لیتری ۹. دستگاه فیلتراسیون با فونل فیلتر (قیف فیلتردار) ۱۰. فیلترهای یکبار مصرف سلولزی با اندازه منافذ ۰/۴۵ میکرومتر

۱۱. کارتریج‌های رزین اسید سولفونیک بر پایه استایرن ۱۲. سیستم تصفیه آب؛ برای تهیه آب دیونیزه شده با مقاومت مساوی یا بزرگتر از ۱۸ ۱۳. بطری پلی اتیلنی ۱۰۰ میلی لیتری ۱۴. سرنگ‌های پلاستیکی ۵ میلی لیتری یا ۱۰ میلی لیتری ۱۵. کارتریج فیلتر سرنگی، فیلتر ممبران پلی تترا فلورو اتیلن با قطر منافذ ۰/۸ میکرومتر ۱۶. میکروسرنگ ۵۰ میکرو لیتری با سوزن ۶۰ میلی متری د ۰/۶ میلی متر ۱۷. ویال های خود کار نمونه برداری؛ پلی پروپیلن با ظرفیت ۰/۷۵ میلی لیتر	بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری قرار دهید و تا علامت مشخص شده رقیق نموده و کاملاً مخلوط کنید. محلول حداقل به مدت چهار هفته در دمای اتاق پایدار است. ۹. برای تهیه فیلتر آغشته شده، ۱۲۰ میکرو لیتر Na_2CO_3 با مولارته ۰/۷۵ را به طور یکنواخت روی سطح فیلتر پخش کنید و بگذارید چند ساعت در دمای اتاق خشک گردد.
--	--

آماده سازی کپسول های داخلی قبل از نمونه برداری

نمونه برداری، انتقال و نگهداری نمونه

۱. قبل از نمونه برداری، هر نمونه تمیز را با یک فیلتر نمونه برداری آغشته کنید. سپس با یک پیش فیلتر، فیلترها را جدا کنید. اطمینان حاصل کنید ساختاری که در آن فیلترها قرار داده می شوند ابتدا هوای نمونه برداری از پیش فیلتر سپس از فیلتر نمونه برداری عبور می کند.
۲. هر پمپ نمونه برداری فردی را با یک نمونه شاهد کالیبره کنید.
۳. نمونه برداری با سرعت جریان بین ۱ تا ۲ میلی لیتر با حجم کل نمونه ۱۵ تا ۱۰۰۰ لیتر انجام می شود. از بارگذاری بیش از حد نمونه بردار (میکروپیت) اجتناب کنید.
۴. پس از نمونه برداری، فیلترها را خارج کرده و در ظروف پلاستیکی در پوش دار قرار دهید. با محلول شوینده تقریباً ۲ میلی لیتر مواد را از سطوح داخلی قسمت پیش فیلتر کاست بشوید. محلول شوینده را به ظروف اضافه کنید تا به حجم نهایی برسید.
۵. برای هر مجموعه از نمونه های جمع آوری شده در روز، حداقل سه فیلتر شاهد را ارسال کنید. اینها را به همان روشی که نمونه های میدانی را تهیه نموده اید، آماده نمایید. برای مثال هر فیلتر را در ظرفی قرار دهید. ۱۰ میلی لیتر محلول شوینده اضافه کنید و آن را به همراه نمونه های شاهد به آزمایشگاه ارسال نمایید.
۶. تمام نمونه هایی که قرار است یک شب یا بیشتر، قبل از ارسال به آزمایشگاه، نگهداری شوند، در یخچال نگهداری کنید. همه نمونه ها را مطابق با روش های زنجیره ای نگهداری و به آزمایشگاه ارسال کنید.
۷. نمونه ها را بلافاصله پس از دریافت از آزمایشگاه تا آماده شدن برای آنالیز در یخچال نگهداری کنید.
۸. نمونه ها را ظرف دو هفته پس از دریافت آنالیز نمایید. می توان به مدت یک هفته در دمای اتاق آنها را نگهداری نمود. برای نگهداری طولانی تر نمونه ها، آنها را در یخچال (4°C) نگهداری کنید.

آماده سازی نمونه

۹. ظروف نمونه را از انبار خارج کرده و به دمای اتاق برسانید.
۱۰. نمونه ها را به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک کنید و اجازه دهید حداقل ۱۵ دقیقه خنک شوند.
۱۱. با استفاده از سرنگ های ۵ یا ۱۰ میلی لیتری، نمونه را از طریق فیلتر PTFE و یک کارتریج رزین سولفونیک اسید بر پایه استایرن فیلتر کنید. (از دستورالعمل های سازنده پیروی کنید). دو میلی لیتر اولی را دور بریزید و محلول باقی مانده را در ظروف پلاستیکی تمیز قرار دهید.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱۲. با رقیق کردن استوک در محلول معرف، محلول‌های استاندارد کاری کالیبراسیون را در با محدوده ۰/۴ تا ۸ میکروگرم بر میلی لیتر فلوراید تهیه کنید. استانداردهای کار را در بطری‌های پلی اتیلن محکم و در بسته نگهداری کنید. استانداردهای کاری تازه را هر دو هفته یکبار تهیه کنید.

۱۳. کروماتوگراف یونی را با حداقل ۶ استاندارد کاری، که در محدوده ۰/۴ تا ۸ میکروگرم بر میلی لیتر فلوراید در هر نمونه هستند، با تهیه نمودار کالیبراسیون، که براساس ارتفاع پیک آنیون (میلیمتر یا میکرومتر) در مقابل غلظت (میکروگرم بر میلی لیتر) است، کالیبره کنید.

۱۴. استانداردهای کار را با یک دیگر همراه با نمونه‌های اصلی، نمونه‌های شاهد و معرف در حداقل ۱ تا ۲۰ نمونه (حداقل سه نمونه از هر کدام) آنالیز نمایید. فیلترهای نیترات سلولز تغییراتی را نسبت به فیلترهای نمونه‌های شاهد نشان می‌دهند. بنابراین اصلاح نمونه شاهد نیز مهم است.

سنجش

۱۵. کروماتوگراف یونی را روی سرعت جریان توصیه شده (مثلاً ۰/۱ میلی لیتر در دقیقه یا فشار ۱۳ مگا پاسکال) و سایر شرایطی که توسط سازنده ابزار مشخص شده است، تنظیم کنید.

۱۶. مقدار کمی از نمونه (برای مثال ۵۰ میکرولیتر) را به کروماتوگرافی تزریق کنید و ارتفاع پیک فلوراید را اندازه بگیرید. اگر ارتفاع پیک از محدوده کالیبراسیون خطی فراتر رفت، آن را با معرف رقیق کنید، مجدداً آنالیز نموده و ضریب رقت مناسب را در محاسبات اعمال کنید.

محاسبات

۱۷. غلظت جرمی فلوراید (میلی گرم بر متر مکعب) را در حجم هوای نمونه برداری (لیتر) شده محاسبه کنید.

$$C = \left\{ \frac{(C_1 \cdot V_1 + F_d) - (C_0 \cdot V_0)}{V \cdot \eta} \right\} \cdot F_c$$

C_0 = میانگین غلظت فلوراید برحسب میکروگرم بر میلی لیتر، در محلول‌های نمونه

C = غلظت فلوراید برحسب میکروگرم بر میلی لیتر در محلول

V = حجم نمونه هوا برحسب لیتر

V_0 = حجم برحسب میلی لیتر، در محلول‌های نمونه

V_1 = حجم برحسب میلی لیتر، در محلول‌های نمونه

F_d = ضریب رقت برای هر نمونه محلول

$F_c = 1/0.53$ (در صورت وجود HF ضریب تبدیل برای تبدیل از فلوراید به غلظت

n = باز یافت

ارزیابی روش

روش NIOSH7906 با ارائه اطلاعات کامل، دقت روش را به روزرسانی می‌کند و استفاده از فیلتر آغشته شده را به جای پد سلولزی تصفیه شده پیشنهاد می‌کند. روش شماره ۲، با روش ISO21438-3 مطابقت دارد و جایگزین روش NIOSH7903 است که برای تعیین ذرات فلوراید و هیدروفلوریک گازی در نمونه‌های محیط کار استفاده می‌شود. پس از جمع‌آوری نمونه برای هر دو نمونه یون فلوراید و گاز هیدروفلوریک به میزان باز یافت برابر $2 \pm 10\%$ بدست آمد. همچنین هیچگونه ترک آلاینده‌ای که بیش از ۵ میلی گرم فلوراید در فیلترهای آغشته شده داشته باشد، مشاهده نشد. مولفه‌ی ضریب تغییر که از تحلیل تغییرات ناشی از آنالیز فیلترهای آلوده شده تعیین می‌گردد، برای هیدروفلوریک $2/4\%$ و برای فلوراید $1/7\%$ تا $3/3\%$ است [۶،۳].

تست آزمایشگاهی با اتمسفر آزمایشی برای هیدروفلوریک $5/0\%$ تا ۵ میلی متر مکعب کارایی نمونه برداری کمی (بیش از 95%) را در رطوبت نسبی 20% تا 60% نشان داد، اما باز یافت در رطوبت نسبی 80% حدود 60% بود.

تأثیر رطوبت نسبی (RH) بر بازیافت هیدروفلوریک بیشتر از ۶۰٪ را می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد؛

$$\eta = \frac{[226.5 - (2.0914 * RH)]}{100}$$

هیچ تأثیری از رطوبت (از ۲۰٪ تا ۸۰٪) بر بازیافت ذرات فلوراید در محدوده غلظت ۳/۰ تا ۵ mg/m³ مشاهده نشد. نتایج تکرارپذیری روش برای اتمسفرهای آزمایشی هیدروژن فلوراید و آئروسول فلوراید (رطوبت نسبی تقریباً ۵۰٪ بود) در جدول I نشان داده شده است. این روش با موفقیت در تحقیقات مستقل [۱۴] استفاده شده است و به عنوان یک استاندارد بین‌المللی [۶] اعلام شده است.

منابع:

1. ACGIH [2013]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.org]. Data accessed April 2014.
2. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung [2013]. GESTIS database on international limit values for hazardous substances (German Social Accident Insurance). Sankt Augustin, FRG: [http://www.dguv.de/ifa/GESTIS]. Data accessed April 2014
3. Breuer D, Gusbeth K [2005]. Hydrogen fluoride and fluorides. In: The MAK-Collection Part III: Air monitoring methods. (Deutsche Forschungsgemeinschaft) Vol. 9. Weinheim, FRG: Wiley-VCH. pp. 105-118.
4. ISO (International Organization for Standardization) [1995]. ISO Guide 98: Guide to the expression of uncertainty in measurement. Geneva, Switzerland: ISO).
5. Breuer D [2006]. Fluoride und fluorwasserstoff (Fluorides and hydrogen fluoride), in BGIA Working Folder, Sheet No. 7512. Berlin, FRG: Erich-Schmidt Verlag. ISBN 3-503-020853.
6. ISO (International Organization for Standardization) [2010]. ISO 21438-3, Workplace air — Determination of inorganic acids by ion chromatography — Part 3: Hydrofluoric acid and particulate fluorides. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO).
7. NIOSH [1994]. Fluorides, aerosol and gas, by IC: Method 7906. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH Manual of analytical methods, 4th ed., Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH). Publication No. 94-113. [www.cdc.gov/niosh/nmam].
8. NIOSH [1994]. Acids, inorganic: Method 7903. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH Manual of analytical methods, 4th ed., Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH). Publication No. 94-113. [www.cdc.gov/niosh/nmam].
9. NIOSH [1994]. Fluorides, aerosol and gas, by ISE: Method 7902. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH Manual of analytical methods, 4th ed., Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH). Publication No. 94-113. [www.cdc.gov/niosh/nmam].
10. ASTM International [2008]. ASTM D4765, Standard test method for fluorides in workplace atmospheres by ion-selective electrodes. West Conshohocken, PA: ASTM International.
11. NIOSH [2005]. NIOSH Pocket guide to chemical hazards. Barsan ME, ed. Cincinnati, OH: US Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2005-149.
12. Furr AK, ed. [1995] CRC Handbook of laboratory safety, 4th ed. Boca Raton, FL: CRC Press.
13. ASTM International [2010]. ASTM D4840, Standard Guide for Sampling Chain of Custody Procedures. West Conshohocken, PA: ASTM International.
14. Demange M, Oury V, Rousset D [2011]. Evaluation of sampling methods for measuring exposure to volatile inorganic acids in workplace air. Part 2 – sampling capacity and breakthrough tests for sodium carbonate-impregnated filters. J Occup Environ Hyg. 8:642-651.
15. Comité Européen de Normalisation (CEN) [2012]. EN 482, Workplace exposure — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents. Brussels, Belgium: Comité Européen de Normalisation (CEN).

نویسنده روش:

Dietmar Breuer, Dr. rer. nat., and Petra Heckmann, Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurances, Sankt Augustin, Germany; and Kevin Ashley, Ph.D., NIOSH/DART

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تأیید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

	شماره روش: ۷۹۰۷ تاریخ انتشار: ۲۰ می ۲۰۱۴ اسیدهای فراتوسط کروماتوگرافی یونی (هیدروژن کلرید، هیدروژن برومید، اسید نیتریک) VOLATILE ACIDS by Ion Chromatography (Hydrogen Chloride, Hydrogen Bromide, Nitric Acid)	
CAS: ۱ جدول	RTECS: ۱ جدول	فرمول شیمیایی: HNO_3 , HCl , HBr وزن مولکولی: جدول ۱
اسامی مترادف: (۱) HCl : اسید هیدروکلریک، اسید نمک، اسید موریاتیک (۲) HBr : هیدروبرومیک اسید (۳) HNO_3 : اسید آزوتیک ویژگی ها: جدول ۳ نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز		
NIOSH: جدول ۲ OSHA: جدول ۲		
سنجش روش سنجش: کروماتوگرافی یونی (IC) با تشخیص رسانایی ترکیبات آنالیت: یون کلرید (Cl^-)، برمید (Br^-) و نیترات (NO_3^-) استخراج: محلول آبی کربنات سدیم / کربنات هیدروژن سدیم حجم تزریق: ۲۵ میکرولیتر حلال جداسازی: ۳/۱ میلی مولار Na_2CO_3 / ۰/۳۵ میلی مولار NaHCO_3 ، دبی ۱/۵ میلی لیتر در دقیقه ستون: پیش ستون، ستون تبادل آنیون و ستون پایانی (suppressor) محدوده کالیبراسیون استاندارد: کلرید، برمید و نیترات؛ ۰/۴ میلی گرم در میلی لیتر تا ۴ میلی گرم در میلی لیتر حد تشخیص: ۰/۰۰۳ میلی گرم برای هر اسید یا 0.0012 mg/m^3 برای حجم هوای ۲۴۰ لیتری دقت نمونه بردار: ۰/۰۱ برای همه اسیدها		نمونه برداری نمونه بردار: دو فیلتر به صورت سری که با یک اسپیسر بی اثر شیمیایی از هم جدا شده اند: (۱) پیش فیلتر: فیلتر فیبر کوارتز با قطر ۳۷ میلی متر (۲) فیلتر نمونه برداری: فیلتر الیافی کوارتز با قطر ۳۷ میلی متر آغشته به محلول ۵۰۰ میکرولیتر Na_2CO_3 (1M) دبی: ۲۱ L/min حداقل حجم نمونه برداری: ۳۰ لیتر حداکثر حجم نمونه برداری: ۶۰۰ لیتر روش جابه جایی نمونه: معمولی پایداری نمونه: در 20°C برای ۱ هفته و در 4°C حداقل ۲۸ روز نمونه های شاهد: ۳ نمونه شاهد در هر مجموعه (Set)
احتیاط های ویژه هنگام کار با اسیدها از دستکش، روپوش آزمایشگاهی و عینک ایمنی استفاده کنید. تمام کارها باید با تهویه مناسب برای پرسنل و تجهیزات انجام شود. برای جلوگیری از واکنش های شدید گرمازا، ضروری است که اسید به آب اضافه شود. از تماس مستقیم خودداری کنید؛ زیرا اسیدها برای چشم، پوست و سیستم تنفسی هم خورنده و هم تحریک کننده هستند.		صحت محدوده مطالعه: هیدروژن کلرید: ۰/۰۴ تا ۱/۶ میلی گرم در نمونه هیدروژن برومید: ۰/۰۳ تا ۲/۳ میلی گرم در نمونه اسید نیتریک: ۰/۰۴ تا ۱/۵ میلی گرم در نمونه تورش: ناچیز [۴] دقت کلی: ۰/۰۶ برای HCl و HBr و ۰/۰۷ برای HNO_3

	عدم قطعیت گسترش یافته*: کمتر از ۱۲٪ برای HCl و HBr. کمتر از ۱۴٪ برای HNO₃ صحت: *محاسبات صحت با استفاده از ISO98 به جای معیار صحت سنتی NIOSH تعیین شد.
کاربرد محدوده کاری (حداقل) ۰/۱ تا ۲ میلی گرم در نمونه برای یک نمونه هوای ۲۴۰ لیتری است.	
مداخله گر ها اسیدهای غیر آلی می توانند با ذرات نمونه برداری شده روی پیش فیلتر واکنش دهند که منجر به نتایج کمتر می شود. برای نمونه در صنعت گالوانیزه، که در آن وجود اکسید روی می تواند یک عامل مخدوش کننده اصلی در اندازه گیری HCl باشد. کلریدها و نیترات ها ذرات مداخله گری هستند، که توسط پیش فیلتر حذف می شوند. این ذرات می توانند با اسیدهای نمونه برداری شده واکنش داده و HCl و HNO₃ آزاد کنند که متعاقباً روی فیلتر نمونه برداری جمع آوری شده و منجر به نتایج بالاتر می شود.	
روش های دیگر این روش که با روش ISO 21438-2 مطابقت دارد، جایگزین روش NIOSH 7903 برای تعیین HCl، HBr و HNO₃ در نمونه های هوای به وسیله IC می باشد. مزیت اصلی این روش آن است که به دلیل نرخ بالای جریان نمونه برداری، محدودیت های کمتری برای تشخیص و کمیت سنجی اسیدهای فرار فراهم می کند.	
تجهیزات ۱- نمونه بردار: فیلتر الیاف کوارتزی با قطر ۳۷ میلی متر آغشته به ۵۰۰ میکرولیتر Na₂CO₃ ۱ مولار و پیش فیلتر از نوع فیلتر الیاف کوارتزی با قطر ۳۷ میلی متر که توسط یک جداکننده در یک نگهدارنده فیلتر کاست شیمیایی بی اثر جدا شده است. ۲- جداکننده ها با قطر ۳۷ میلی متر، برای استفاده در نمونه بردارها، از مواد شیمیایی بی اثر، برای مثال؛ استوانه های پلی پروپیلن ساخته شده اند. ۳- پمپ نمونه برداری فردی با دبی ۱ تا ۵ لیتر در دقیقه، با لوله اتصال انعطاف پذیر ۴- کروماتوگراف یونی (IC)؛ با پیش ستون (۵۰ میلی متر در ۰/۴ میلی متر)، ستون تبادل آنیون (۲۰۰ میلی متر در ۰/۴ میلی متر)، ستون فرو نشاننده (۴ میلی متر) و آشکارساز که به یک پردازشگر متصل باشد. ۵- حمام اولتراسونیک ۶- استوانه؛ ۱۵ میلی لیتر، پلاستیکی، با درپوش پیچی ۷- بالن های حجمی؛ ۱۰ تا ۲۰۰۰ میلی لیتر ۸- پیپت؛ ۱۰ تا ۵۰۰۰ میکرولیتر	مواد شیمیایی مصرفی ۱. آب؛ دیونیزه (DI)، مقاومت $\leq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ۲. کربنات سدیم (Na₂CO₃)؛ دیونیزه، با خلوص آزمایشگاهی تعیین شده توسط انجمن شیمی آمریکا (ACS) ۳. سدیم هیدروژن کربنات (NaHCO₃)، با خلوص آزمایشگاهی ACS ۴. محلول استوک حامل و استخراج : 0.62 M Na₂CO₃ / 0.069 M NaHCO₃; ۱۳/۱۴ گرم Na₂CO₃ و ۱/۱۵ گرم NaHCO₃ را در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل کرده و بچرخانید تا مخلوط شوند. سپس در یک بالن حجمی به ۲۰۰ میلی لیتر برسانید و کاملاً مخلوط نمایید. ۵. محلول استخراج و حامل؛ 0.0031 M Na₂CO₃ / 0.00035 M NaHCO₃ ۱۰ میلی لیتر محلول استوک 0.62M Na₂CO₃ / محلول استوک 0.069M NaHCO₃ را به یک بالن حجمی ۲ لیتری منتقل کنید، با آب دیونیزه شده تا نقطه علامت گذاری شده رقیق کرده، درب آنرا بسته و کاملاً مخلوط کنید. ۶. محلول های استاندارد از کلرید (Cl-)، برمید (Br-) و نیترات (NO₃)، ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر.

۹- بشر؛ ۲۵ تا ۱۰۰ میلی لیتری ۱۰- سیستم تصفیه آب؛ برای تهیه آب دی یونیزه شده با مقاومت $\leq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ۱۱- بطری؛ پلی اتیلن، ۱۰۰ میلی لیتر ۱۲- سرنگ؛ پلاستیکی، ۵ میلی لیتر ۱۳- کارتریج فیلتر سرنگی، با فیلترهای غشایی پلی تترافلوئورو اتیلن (PTFE) با پور سایز ۰/۴۵ میکرومتر ۱۴- میکرو سرنگ؛ ۵۰ میکرولیتر، با سوزنهای ۶۰ میلی متر x ۰/۶ میلی متر ۱۵- ویالهای نمونه برداری، با سیتوم شکافدار، ظرفیت ۲ میلی لیتر ۱۶- ترازو؛ قابلیت وزن گیری تا ۰/۱ میلی گرم	۷. محلول استوک کالیبراسیون، ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر (به عنوان آنیون): مقدار ۱۰ میلی لیتر محلول استاندارد کلرید، برمید و نیترات را به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کنید، با آب دیونیزه تا نقطه مشخص شده، رقیق نموده، درب آن را بسته و کاملاً مخلوط کنید. ۸. محلول Na_2CO_3 ۱ مولار؛ برای آغشته کردن فیلترهای الیافی کوارتز به قطر ۳۷ میلی متر؛ ۱۰/۶ گرم Na_2CO_3 را در آب دیونیزه حل کنید، محلول را به صورت کمی به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری انتقال دهید، محلول را با آب دیونیزه شده تا نقطه مشخص شده رقیق نموده و درپوش را بسته و کاملاً مخلوط کنید. ۹. آماده سازی فیلتر نمونه برداری: ۵۰۰ میکرولیتر از محلول ۱ مولار Na_2CO_3 را به طور یکنواخت بر روی فیلتر الیافی کوارتز ۳۷ میلی متری ریخته و اجازه دهید به مدت ۶ ساعت در دسیکاتور خشک شود. این نمونه برای ۱۴ روز مناسب است. * اقدامات احتیاطی ویژه را مشاهده کنید.
آماده سازی کپسول های داخلی قبل از نمونه برداری	
نمونه برداری، حمل و نقل و ذخیره سازی ۱. قبل از نمونه برداری، در داخل هر نمونه بردار تمیز، ابتدا یک فیلتر نمونه برداری (آغشته)، سپس یک پیش فیلتر با یک جدا کننده قراردادده شود. اطمینان حاصل نمایید که چیدمان فیلترها به نحوی باشد که هوای نمونه برداری شده ابتدا از پیش فیلتر و سپس از فیلتر نمونه برداری عبور نماید. نکته ۱: هولدرهای سه تکه پلی استایرن که بخش حلقه وسط هولدر، نقش جداکننده را ایفا می کنند مناسب هستند. فیلترهای آغشته ای که در خشک کن نگهداری می شوند را می توان تا ۱۴ روز قبل از استفاده، برای نمونه برداری آماده کرد. نکته ۲: لوله های جاذب سیلیکاژل [۷] را می توان به جای فیلترهای آغشته استفاده کرد، اما قبل از هر لوله جاذب باید یک پیش فیلتر در نظر گرفته شود. ۲. هر پمپ نمونه برداری فردی را با یک نمونه بردار شاهد کالیبره کنید. ۳. نمونه برداری دقیق با دبی ۲ لیتر در دقیقه برای حجم نمونه ۳۰ تا ۵۰۰ لیتر انجام می شود. از پرسیدن بیش از حد نمونه بردار (فیلتر) اجتناب کنید. ۴. نمونه ها را طوری به آزمایشگاه منتقل کنید که از آلودگی یا آسیب به فیلترها جلوگیری شود. ۵. برای هر سری از نمونه های جمع آوری شده در روز، حداقل سه فیلتر آغشته خالی را به عنوان نمونه شاهد ارسال کنید. این نمونه ها می بایست مانند نمونه های اصلی نگهداری و مدیریت شوند. ۶. تمام نمونه ها را مطابق با استاندارد، نگهداری و به آزمایشگاه ارسال کنید. ۷. نمونه ها را می توان در دمای اتاق به مدت یک هفته ذخیره کرد. برای نگهداری طولانی تر، نمونه ها را در یخچال (4°C) قرار دهید. ۸. نمونه ها را بین ۴ روز تا ۴ هفته بعد از جمع آوری، آنالیز کنید.	
آماده سازی نمونه ۹. قبل از حل کردن نمونه، فیلتر نمونه برداری را حداقل به مدت ۴ روز نگهداری کنید (برای جلوگیری از تلفات اسید نیتریک). ۱۰. هولدرهای نمونه را از انبار خارج کرده و به دمای اتاق برسانید. فیلترهای اولیه را دور بریزید.	

توجه: در صورت تمایل، پیش فیلترها را می توان برای تعیین ذرات کلرید، برمید و نیترات آنالیز کرد. در صورت انجام این آنالیز، توصیه می شود، سطوح داخلی نمونه بردار را با چند میلی لیتر آب DI شستشو دهید تا رسوبات دیواره، همراه با مواد جمع آوری شده، روی پیش فیلتر را شامل شود.

۱۱. فیلترهای نمونه برداری (مثلاً نمونه های فیلتر آغشته شده) را در لوله های درب پیچ پلاستیکی ۱۵ میلی لیتری قرار دهید و به هر نمونه ۱۰ میلی لیتر آب دیوینیزه شده اضافه کنید. درب لوله ها را به طور کامل ببندید.

۱۲. نمونه ها را حداقل به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار دهید و اجازه دهید حدود ۳۰ دقیقه خنک شوند.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱۳. از طریق رقیق کردن محلول استوک کالیبراسیون، در محلول جداسازی، محلول های استاندارد کاری کالیبراسیون با محدوده تقریباً ۰/۴ تا ۴ میلی گرم در لیتر کلرید، برمید و نیترات تهیه کنید. استانداردهای کار را در بطری های پلی اتیلن محکم و در بسته نگهداری کنید. استانداردهای کاری جدید را به صورت هفتگی تهیه کنید.

۱۴. کروماتوگراف یونی را با تهیه نمودار کالیبراسیون (ارتفاع پیک آنیون (mm یا μS [میکرو زیمنس]) در مقابل غلظت (mg/L)، با تزریق حداقل شش استاندارد کاری که محدوده ۰/۴ تا ۴ میلی گرم در لیتر کلرید، برمید و نیترات در هر نمونه را پوشش می دهد، کالیبره نمایید.

۱۵. استانداردهای کاری را همراه با نمونه های شاهد و نمونه های شاهد میدانی با توالی حداقل ۱ در هر ۲۰ نمونه (حداقل ۳ نمونه از هر کدام) آنالیز کنید.

سنجش

۱۶. کروماتوگراف یونی را روی دبی توصیه شده (مثلاً ۱/۵ میلی لیتر در دقیقه) و فشار توصیه شده (مثلاً ۱۰۵ x ۱,۱ کیلو پاسکال) و سایر شرایطی که توسط سازنده ابزار مشخص شده است، تنظیم کنید.

۱۷. مقدار کمی از نمونه، برای مثال، ۲۵ میکرولیتر، را به کروماتوگراف تزریق کنید، و ارتفاع پیک را برای کلرید، برمید و نیترات اندازه گیری کنید (به ترتیب در زمان های نگهداری تقریباً ۵ دقیقه، ۹ دقیقه و ۱۲ دقیقه). اگر ارتفاع پیک از محدوده کالیبراسیون خطی فراتر رفت، آن را با مایع حامل رقیق کنید، مجدداً آنالیز نموده و ضریب رقت مناسب را در محاسبات اعمال نمایید.

محاسبات

۱۸. غلظت جرمی هر آنیون C (mg/m³)، در حجم هوای نمونه برداری شده، V (L) را محاسبه کنید:

$$C = \frac{(C_1 \times V_1 \times F_d) - (C_0 \times V_0)}{V} F_c$$

در اینجا:

C_0 = میانگین غلظت، بر حسب میلی گرم در لیتر، آنیون در محلول های شاهد میدانی.

C_1 = غلظت، بر حسب میلی گرم در لیتر، آنیون در محلول نمونه.

V = حجم نمونه هوا بر حسب لیتر.

V_0 = حجم، بر حسب میلی لیتر، محلول های شاهد میدانی.

V_1 = حجم، بر حسب میلی لیتر، محلول های نمونه

F_d = ضریب رقت برای هر نمونه

F_c = ضریب تبدیل برای تبدیل از غلظت آنیون به اسید

$F_c = 1/0.163$ برای نیترات

$F_c = 1/0.126$ برای برمید

$F_c = 1/0.248$ برای کلرید

ارزیابی روش

در فیلترهای الیاف کوارتز آغشته شده، چهار هفته پس از جمع آوری نمونه، بازیابی بیش از ۹۵٪ اسید کلریدریک و نیتریک مشاهده شد و هیچ پیشرفتی در پرشدن نمونه تا ۲/۵ میلی گرم HCl یا ۵ میلی گرم HNO₃ مشاهده نشد. میانگین بازیافت تعیین شده از آنالیز فیلترهای اسپایک در محدوده ۹۷ تا ۱۰۰ درصد برای HCl، HBr و HNO₃ بود. مؤلفه ضریب تغییرات روش، که از آنالیز فیلترهای نمونه برداری شده در دستگاه گاز آزمایشی دینامیکی تعیین می شود، برای کلرید هیدروژن ۰/۸ تا ۱/۳٪ و برای اسید نیتریک ۱/۱ تا ۸/۸٪ بود. همانطور که از آنالیز نمونه های اسپایک هیدروژن برومید مشخص شد، این مقدار ۰/۸ تا ۱/۴٪ بود. این روش به طور مستقل برای هر سه اسید، مطابق با معیارهای عملکردی قابل اجرا، تأیید شده است. یک مطالعه بین آزمایشگاهی با ۵ آزمایشگاه، تورش ناچیز و توافق خوبی را برای کلرید هیدروژن و اسید نیتریک در غلظت های بین ۰/۶ mg/m³ تا ۸ برای HCl و ۰/۸ تا ۱۰ mg/m³ برای HNO₃ نشان داد.

منابع:

1. ACGIH [2013]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.org]. [Data accessed April 2014.]
2. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung [2013]. GESTIS database on international limit values for hazardous substances (German Social Accident Insurance). Sankt Augustin, FRG: [http://www.dguv.de/ifa/GESTIS]. Data accessed April 2014.
3. Breuer D, Gusbeth K [2007]. Anorganische säuren, flüchtig: bromwasserstoff, chlorwasserstoff, salpetersäure (Volatile inorganic acids: hydrobromic, hydrochloric, and nitric acids), IFA Working Folder, Sheet No. 6172. Bielefeld, FRG: Erich Schmidt Verlag.
4. ISO (International Organization for Standardization) [2007]. ISO 21438-2, Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 2: Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid). Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.
5. ISO (International Organization for Standardization) [1995]. ISO Guide 98: Guide to the expression of uncertainty in measurement. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.
6. Howe A, Musgrove D, Breuer D, Gusbeth K, Moritz A, Demange M, Oury V, Rousset D, Dorotte M [2011]. Evaluation of sampling methods for measuring exposure to volatile inorganic acids in workplace air. Part 1: Sampling hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO₃) from a test gas atmosphere. J Occup Environ Hyg 8:492-502.
7. NIOSH [1994]. Acids, inorganic: Method 7903. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH Manual of analytical methods, 4th ed., Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH). Publication No. 94-113. [www.cdc.gov/niosh/nmam].
8. NIOSH [2005]. NIOSH Pocket guide to chemical hazards. Barsan ME, ed. Cincinnati, OH: US Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2005-149.
9. Furr AK, ed. [1995] CRC Handbook of laboratory safety, 4th ed. Boca Raton, FL: CRC Press.
10. ASTM International [2010]. ASTM D4840: Standard guide for sampling chain of custody procedures. West Conshohocken, PA: ASTM International.
11. Breuer D [1997]. Volatile inorganic acids (HCl, HBr, HNO₃). In: Kettrup A, Greim H, eds. Analyses of hazardous substances in air (Deutsche Forschungsgemeinschaft). Vol. 6. Weinheim, FRG: Wiley-VCH. pp. 214-223.
12. Comité Européen de Normalisation (CEN) [2012]. EN 482, Workplace exposure — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents. Brussels, Belgium: Comité Européen de Normalisation (CEN).

نویسنده روش:

Dietmar Breuer, Dr. rer. nat., and Petra Heckmann, Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurances, Sankt Augustin, Germany; and Kevin Ashley, Ph.D., NIOSH/DART.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

جدول ۱: اطلاعات عمومی

Acid	MW	CAS Number	RTECS Number
HCl	36.46	7647-01-0	MW4025000
HBr	80.91	10035-10-6	MW3850000
HNO ₃	63.01	7697-37-2	QU5775000

جدول ۲: حدود مجاز مواجهه شغلی

Acid	OSHA	NIOSH
HCl	C ^a 5 ppm, 7 mg/m ³	C ^a 5 ppm, 7 mg/m ³
HBr	8 hr TWA ^b 3 ppm 10 mg/m ³	C ^a 3 ppm, 10 mg/m ³
HNO ₃	8 hr TWA ^b 2 ppm 5 mg/m ³	TWA ^c 2 ppm 5 mg/m ³ STEL ^d 4 ppm 10 mg/m ³

- a Ceiling Limit
b Time-Weighted Average
c Up to 10 hr TWA in a 40 hr work week
d Short Term Exposure Limit

جدول ۳: مشخصات

Acid	Physical State	MP (°C)	BP (°C)	Vapor Pressure (VP) ^m
HCl	gas	-114	-84.9	(38%) 28.3 kPa
	liquid	--	110	(azeotropic, 20.2%)
HBr	gas	-86.9	-66.8	2026.4 kPa
HNO ₃	liquid	-42	--	(68% Nitric) 101.3 kPa

		شماره روش: ۷۹۰۸ تاریخ انتشار: ۱۰ می ۲۰۲۴	
اسیدهای غیر فرار (اسید سولفوریک و اسید فسفریک) NON-VOLATILE ACIDS (Sulfuric Acid and Phosphoric Acid)			
CAS: 7664-93-9 CAS: 7664-38-2	RTECS: WS5600000 RTECS: TB6300000	H ₂ SO ₄ MW: 98.08 H ₃ PO ₄ MW: 98.0	فرمول شیمیایی و وزن مولکولی:
اسامی مترادف: H₂SO₄: هیدروژن سولفات، روغن ویترویل H₃PO₄: ارتوفسفریک اسید ویژگی‌ها: H₂SO₄: مایع، نقطه ذوب ۳°C برای اسید ۹۸٪ و ۱۰°C برای اسید ۱۰۰٪- نقطه جوش ۳۳۸°C برای اسید ۹۸٪ و ۳۳۰°C برای اسید ۱۰۰٪- فشار بخار کمتر از ۰/۰۰۰۱ کیلوپاسکال در دمای ۲۰°C H₃PO₄: جامد (اغلب به شکل مایع استفاده می‌شود)- نقطه ذوب ۴۲/۴°C- نقطه جوش ۱۵۸°C- فشار بخار ۰/۰۰۳۸ در دمای ۲۰°C نوع ارزیابی: کامل			
حدود مجاز OSHA: (H₂SO₄ & H₃PO₄) ۱ mg/m³ NIOSH: (H₂SO₄ & H₃PO₄) ۱ mg/m³ - STEL; (H₃PO₄) ۳ mg/m³			
سنجش روش سنجش: کروماتوگرافی یونی (IC) با تشخیص رسانایی ترکیبات آنالیت: یون سولفات (SO₄²⁻) یون فسفات (PO₄³⁻) حجم تزریق: ۵۰ میکرولیتر استخراج: ۲/۷ میلی‌مولار کربنات سدیم و ۰/۳ میلی‌مولار کربنات هیدروژن سدیم در دبی ۱/۵ لیتر بر دقیقه ستون: پیش ستون، ستون تبادل آنیون و ستون فرو نشاننده محدوده کالیبراسیون استاندارد: H₂SO₄; 0.2 mg/L to 8 mg/L; H₃PO₄; 0.8 mg/L to 8 mg/L [6] حد تشخیص: ۰/۰۲ mg/m³ برای H₃PO₄ و ۰/۰۳ mg/m³ برای H₂SO₄ دقت نمونه بردار: ۰/۳۲ برای H₃PO₄ و ۰/۴۳ برای H₂SO₄		نمونه‌برداری نمونه‌بردار: فیلتر الیاف کوارتز با قطر ۳۷ میلی‌متر؛ یا پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE)، با قطر منافذ ۰/۴۵ میکرومتر دبی: ۱ تا ۵ لیتر در دقیقه حداقل حجم نمونه‌برداری: ۱۵ لیتر حداکثر حجم نمونه‌برداری: ۲۰۰ لیتر روش جابه‌جایی نمونه: ۴°C پایداری نمونه: ۱ هفته در دمای ۲۰°C و پس از آن در دمای ۴°C تا ۲۸ روز [۳] نمونه‌های شاهد: حداقل ۳ نمونه شاهد در هر مجموعه نمونه‌برداری	
احتیاط‌های ویژه هنگام استفاده از اسیدها از دستکش، روپوش آزمایشگاهی و عینک ایمنی استفاده کنید. تمام کارها باید با تهویه مناسب برای پرسنل و تجهیزات انجام شود. برای جلوگیری از واکنش‌های شدید گرمازا، ضروری است که اسید به آب اضافه شود. در صورت تماس اسیدفسفریک با بازها، مواد قابل احتراق، عوامل اکسید کننده، مواد کاهنده یا آب، خطر آتش سوزی و انفجار وجود دارد. از تماس فیزیکی خودداری کنید؛ زیرا اسید سولفوریک و فسفریک هر دو خورنده و		صحت محدوده مطالعه: ۰/۰۰۵ تا ۲ میلی گرم در هر نمونه تورش: ناچیز [۳] دقت کلی: ۰/۱۰۶ برای H₃PO₄ و ۰/۰۸۶ برای H₂SO₄ عدم قطعیت گسترش یافته*: کمتر از ۲۳٪ برای هر دو اسید صحت: * محاسبات صحت با استفاده از مراجع ۵ و ۶ به جای معیارهای صحت سنتی NIOSH تعیین شد.	

تحریک کننده چشم، پوست و سیستم تنفسی هستند. این مواد سوزاننده بوده و می توانند با فلزات واکنش دهند و گاز هیدروژن قابل اشتعال ایجاد کنند. آنها را با محلول های حاوی سفید کننده یا آمونیاک مخلوط نکنید [۹،۱۰].	
کاربرد محدوده کاری برای H_2SO_4 (حداقل) ۰/۰۲ تا ۰/۱ میلی گرم در هر نمونه است، برای H_3PO_4 مقدار ۰/۰۴ تا ۰/۱ میلی گرم در یک نمونه هوای ۴۲۰ لیتری می باشد [۳،۶].	
مداخله گر ها نمک های سولفات یا فسفات تداخل مثبتی ایجاد می کنند.	
روش های دیگر این روش، که مطابق با استاندارد ISO21438-1 می باشد [۶]، جایگزین روش NIOSH 7903 برای تعیین اسید سولفوریک و فسفریک در نمونه های هوا توسط IC شده است. مزیت اصلی روش NIOSH 7908 این است می تواند امکان جمع آوری بخش قابل استنشاق آئروسل های اسید سولفوریک و فسفریک را با استفاده از پیش فیلتر فراهم کند (در داخل یک نمونه بردار قابل استنشاق انتخابی)	
تجهیزات ۱. نمونه بردار: فیلتر الیاف کوارتز با قطر ۳۷ میلی متر؛ یا پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE)، پور سایز ۰/۴۵ میکرومتر، در نگهدارنده فیلتر کاست ساخته شده از مواد مقاوم در برابر اسید (از نظر شیمیایی بی اثر) توجه: فیلترهای الیاف کوارتز باید بدون چسب و عملیات حرارتی باشند. ۲. پمپ نمونه برداری فردی، ۱ تا ۵ لیتر در دقیقه، با لوله اتصال انعطاف پذیر ۳. کروماتوگراف یونی، با پیش ستون (۵۰ میلی متر در ۰/۴ میلی متر)، ستون تبادل آنیون (۲۰۰ میلی متر در ۰/۴ میلی متر)، ستون فرو نشاننده (۴ میلی متر) و دکتور هدایتی - اتصال به یک پردازشگر داده ۴. حمام اولتراسونیک ۵. لوله ۱۰ میلی لیتری، پلاستیکی (برای مثال، پلی پروپیلن)، با درپوش پیچی ۶. بالن های حجمی؛ ۲۵ تا ۱۰۰۰ میلی لیتر ۷. پیپت؛ ۵۰ تا ۱۰۰۰۰ میکرولیتر ۸. بشر؛ ۲۵ تا ۱۰۰ میلی لیتری ۹. سیستم تصفیه آب؛ برای تهیه آب دیونیزه شده با مقاومت بیشتر یا مساوی ۱۸ $M\Omega\text{-cm}$ ۱۰. بطری؛ پلی اتیلن، ۱۰۰ میلی لیتر ۱۱. سرنگ؛ پلاستیکی، ۵ میلی لیتر	مواد شیمیایی مصرفی ۱. آب؛ دیونیزه (DI)، مقاومت $\geq 18 M\Omega\text{-cm}$ ۲. کربنات سدیم (Na_2CO_3)؛ بی آب ۳. سدیم هیدروژن کربنات ($NaHCO_3$) ۴. محلول استوک استخراج و حلال جداسازی: ۰/۲۷ مولار Na_2CO_3 / ۰/۰۳ مولار $NaHCO_3$؛ ۲/۸۶ گرم Na_2CO_3 و ۰/۲۵ گرم $NaHCO_3$ را در ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه حل کرده و بچرخانید تا مخلوط شوند. سپس در یک فلاسک حجمی به ۱۰۰ میلی لیتر برسانید، درب ظرف را بسته و کاملاً مخلوط کنید. ۵. محلول استخراج و حلال جداسازی: ۰/۰۲۷ مولار Na_2CO_3 و ۰/۰۰۳ مولار $NaHCO_3$؛ ۱۰ میلی لیتر از محلول استوک ۰/۲۷ مولار Na_2CO_3 / ۰/۰۳ مولار $NaHCO_3$ را به یک بالن حجمی ۱ لیتری منتقل کنید، با آب دیونیزه شده تا نقطه علامت گذاری شده رقیق نمایید، درب آنرا بسته و کاملاً مخلوط کنید. ۶. محلول های استاندارد یون (SO_4^{2-}) سولفات و یون (PO_4^{3-}) فسفات هر کدام ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر ۷. محلول استوک کالیبراسیون، ۱۰۰ میلی گرم در لیتر (به عنوان آنیون): ۱۰۰ میلی لیتر محلول استاندارد سولفات و فسفات را در یک فلاسک حجمی ۱۰۰ میلی لیتری قرار داده، تا نقطه علامت گذاری شده رقیق کرده و کاملاً مخلوط نمایید. *به اقدامات احتیاطی ویژه مراجعه کنید

۱۲. کارتریج فیلتر سرنگی، با فیلترهای غشایی پلی تترا فلوئورواتیلن (PTFE) با پور سایز ۰/۸ میکرومتر	
۱۳. میکرو سرنگ؛ ۵۰ میکرو لیتر، با سوزن های ۶۰ میلی متری در ۰/۶ میلی متر	
۱۴. پنس، روکش PTFE	
۱۵. ویال های نمونه برداری؛ ظرفیت ۲ میلی لیتر	
۱۶. ترازو؛ با قابلیت سنجش ۰/۰۱ میلی گرم	

آماده سازی کپسول های داخلی قبل از نمونه برداری

نمونه برداری

۱. پمپ نمونه برداری فردی را با یک نمونه بردار شاهد کنید.

۲. انجام نمونه برداری دقیق با دبی مشخص بین ۱ تا ۵ لیتر در دقیقه برای حجم نمونه ۱۵ تا ۱۰۰۰ لیتر. از پر شدن بیش از حد نمونه بردار (فیلتر) اجتناب کنید.

۳. بلافاصله پس از نمونه برداری، فیلتر را با پنس از کاست خارج کرده و آن را در ظرف پلاستیکی ۱۰ میلی لیتری در پوش دار پیچی قرار دهید. با حدود ۲ میلی لیتر محلول استخراج (۰/۰۲۷ مولار Na_2CO_3 و ۰/۰۰۳ مولار)، فیلتر را بشویید. محلول استخراج اضافی را به ظرف اضافه نموده و به حجم نهایی ۵ میلی لیتر برسانید.

۴. برای هر سری از نمونه های جمع آوری شده در روز، حداقل سه فیلتر شاهد را به عنوان نمونه شاهد ارسال کنید. این نمونه ها می بایست مانند نمونه های اصلی نگهداری و مدیریت شوند. برای مثال، هر فیلتر را در ظرفی قرار دهید، ۵ میلی لیتر محلول شوینده اضافه کنید و آن را به همراه نمونه های باقیمانده به آزمایشگاه ارسال کنید.

۵. تمام نمونه هایی را که قرار است یک شب (یا بیشتر) قبل از ارسال به آزمایشگاه نگهداری شوند، در یخچال نگهداری نمایید. نمونه ها را مطابق با استاندارد نگهداری و به آزمایشگاه ارسال کنید.

۶. تا زمان آماده شدن فیلترها برای آنالیز، نمونه ها را بلافاصله پس از دریافت در یخچال (۴ درجه سانتیگراد) نگهداری کنید.

۷. نمونه ها را ظرف ۴ هفته پس از دریافت آنالیز نمایید.

آماده سازی نمونه

۸. ظروف نمونه را از محل ذخیره خارج کرده و به دمای اتاق برسانید.

۹. نمونه ها را حداقل به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار دهید و اجازه دهید حدود ۳۰ دقیقه خنک شوند.

۱۰. با استفاده از سرنگ های ۵ میلی لیتری، محلول های استخراج نمونه را به وسیله یک فیلتر PTFE به داخل ظروف پلاستیکی تمیز یا داخل ویال های نمونه برداری فیلتر نمایید.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱۱. از طریق رقیق کردن محلول استوک کالیبراسیون در محلول جداسازی، محلول های استاندارد کاری کالیبراسیون با محدوده تقریباً ۰/۲ تا ۸ میلی گرم در لیتر سولفات و فسفات تهیه کنید. استانداردهای کار را در بطری های پلی اتیلن محکم و در بسته نگهداری نمایید. استانداردهای کاری جدید را به صورت هفتگی تهیه کنید.

۱۲. کروماتوگراف یونی را با تهیه نمودار کالیبراسیون (ارتفاع پیک آنیون μS یا mm [میکرو زیمنس]) در مقابل غلظت (mg/L)، با تزریق حداقل شش استاندارد کاری در محدوده ۰/۲ تا ۸ میلی گرم در لیتر سولفات و یون فسفات در هر نمونه، کالیبره کنید.

۱۳. استانداردهای کاری را همراه با نمونه های شاهد و نمونه های شاهد میدانی با توالی حداقل ۱ در هر ۲۰ نمونه (حداقل ۳ نمونه از هر کدام) آنالیز کنید.

سنجش

۱۴. کروماتوگراف یونی را روی دیی توصیه شده (مثلاً ۱/۵ میلی لیتر در دقیقه) و فشار توصیه شده (مثلاً ۱،۱ X ۱۰۵ کیلو پاسکال) و سایر شرایطی که توسط سازنده ابزار مشخص شده است، تنظیم کنید.

۱۵. مقدار کمی از نمونه، برای مثال، ۵۰ میکرولیتر، را به کروماتوگراف تزریق کنید، و ارتفاع پیک را برای فسفات، سولفات اندازه گیری کنید (به ترتیب در زمان های نگهداری تقریباً ۹ دقیقه و ۱۱/۶ دقیقه). اگر ارتفاع پیک از محدوده کالیبراسیون خطی فراتر رفت، آن را با مایع حامل رقیق کنید، مجدداً آنالیز نموده و ضریب رقت مناسب را در محاسبات اعمال نمایید.

محاسبات

۱۶. غلظت جرمی هر آنیون C (mg/m^3)، در حجم هوای نمونه برداری شده، V (L) را محاسبه کنید:

$$C = \frac{(C_1 \times V_1 \times F_d) - (C_0 \times V_0)}{V} F_C$$

در اینجا:

C_0 = میانگین غلظت، بر حسب میلی گرم در لیتر، آنیون در محلول های شاهد میدانی.

C_1 = غلظت، بر حسب میلی گرم در لیتر، آنیون در محلول نمونه.

V = حجم نمونه هوا بر حسب لیتر.

V_0 = حجم، بر حسب میلی لیتر، محلول های شاهد میدانی.

V_1 = حجم، بر حسب میلی لیتر، محلول های نمونه

F_d = ضریب رقت برای هر نمونه

F_c = ضریب تبدیل برای تبدیل از غلظت آنیون به اسید

$F_c = ۱/۰۲۱$ برای سولفات $F_c = ۱/۰۳۱$ برای فسفات

ارزیابی روش

روش های آزمایشگاهی با اتمسفرهای تولید شده از غبار اسید سولفوریک، راندمان جمع آوری بیش از ۹۵٪ را در محدوده ۰/۵ تا ۱۰ میلی گرم بر متر مکعب از H_2SO_4 در فیلترهای PTFE با پور سایز ۰/۴۵ میکرومتر به دست آورد [۴]. پس از ۴ هفته از جمع آوری نمونه، بازیافت بیش از ۹۵٪ اسید سولفوریک و اسید فسفریک مشاهده شد. در فیلترهای الیاف کوارتز، ۹۷ تا ۱۰۰٪ اسید سولفوریک بازیافت شد و هیچ پیشرفتی در پرشدن نمونه تا ۱ میلی گرم مشاهده نشد [۳]. میانگین بازیافت از آنالیز فیلترهای اسپایک در محدوده ۹۷ تا ۱۰۰٪ برای هر دو اسید بود [۳،۴]. مؤلفه ضریب تغییرات روش که آنالیز فیلترهای الیاف کوارتزی اسپایک تعیین می شود، برای اسید فسفریک ۰/۷ تا ۳/۲٪ و برای اسید سولفوریک ۰/۵ تا ۲/۶٪ بود [۳]. یک مطالعه بین آزمایشگاهی با ۲۶ شرکت کننده، تورش ناچیز و انحراف استاندارد نسبی بین آزمایشگاهی ۱۲ تا ۱۵٪ را برای غلظت های اسید سولفوریک و اسید فسفریک بین ۰/۰۵ تا ۱ میلی گرم بر متر مکعب یافت [۱۲]. این روش همچنین برای اندازه گیری اسید سولفوریک در حجم نمونه تا نزدیک به ۲۰۰۰ لیتر آزمایش شده است [۱۳]. ارقام تحلیلی، شایستگی روش، معیارهای عملکرد مشخص شده در استاندارد [۱۴] را برآورده می کند.

منابع:

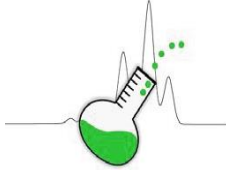
1. ACGIH [2013]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.org]. [Data accessed April 2014.]
2. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung [2013]. GESTIS database on international limit values for hazardous substances (German Social Accident Insurance). Sankt Augustin, FRG: [https://www.dguv.de/ifa/index-2.jsp]. [Data accessed April 2014.]
3. Breuer D [2002]. Inorganic acid mists (H_2SO_4 , H_3PO_4). In: Kettrup A, Greim H, eds. Analyses of hazardous substances in air (Deutsche Forschungsgemeinschaft). Vol. 6. Weinheim, FRG: Wiley-VCH. pp. 67-78.
4. Breuer D [1999]. Measurement of vapor-aerosol mixtures. J Environ Monit. 1:299-305.

5. ISO (International Organization for Standardization) [1995]. ISO Guide 98: Guide to the expression of uncertainty in measurement. Geneva, Switzerland: ISO.
6. ISO [2007]. ISO 21438-1: Workplace atmospheres – Determination of inorganic ions by ion chromatography – Part 1: Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid). Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO).
7. Breuer D [2013]. Anorganische säuren, partikulär: phosphorsäure, schwefelsäure (Inorganic acid mists: phosphoric acid, sulfuric acid), in IFA Working Folder, Sheet No. 6173. Berlin, FRG: Erich- Schmidt Verlag. ISBN 978-3-503-13084-9.
8. NIOSH [1994]. Acids, inorganic: Method 7903. In: Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH Manual of analytical methods, 4th ed., Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH). Publication No. 94-113. [www.cdc.gov/niosh/nmam.]
9. NIOSH [2005]. NIOSH Pocket guide to chemical hazards. Barsan ME, ed. Cincinnati, OH: US Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2005-149.
10. Furr AK, ed. [1995] CRC Handbook of laboratory safety, 4th ed. Boca Raton, FL: CRC Press.
11. ASTM International [2010]. ASTM D4840: Standard guide for sampling chain of custody procedures. West Conshohocken, PA: ASTM International.
12. Breuer D, Howe A [2006]. Performance of methods for measurement of exposure to inorganic acids in workplace air. J Environ Monit. 8:120-126.
13. Breuer D, Heckmann P, Gusbeth K, Schwab G, Blaskowitz M, Moritz A [2012]. Sulfuric acid at workplaces – applicability of the new indicative occupational exposure limit value (IOELV) to thoracic particles. J Environ Monit. 14:440-445.
14. Comité Européen de Normalisation (CEN) [2012]. EN 482, Workplace exposure — General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents. Brussels, Belgium: Comité Européen de Normalisation (CEN).

نویسنده روش:

Dietmar Breuer, Dr. rer. nat., Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurances, Sankt Augustin, Germany; and Kevin Ashley, Ph.D., NIOSH/DART

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تأیید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

		شماره روش: ۸۰۰۷ تاریخ انتشار: ۵ مارس ۲۰۱۳
تولون در خون TOLUENE in Blood		
CAS:108-88-3	RTECS:XS5250000	فرمول شیمیایی: C₇H₈ وزن مولکولی: ۹۲/۱۴
اسامی مترادف: متیل بنزن، فنیل متان، تولون، متیل بنزول ویژگی ها: مایع شفاف- چگالی ۰/۸۶۶۹ گرم در میلی لیتر در دمای ۲۵°C- فشار بخار ۲۸/۴ میلی متر جیوه-نقطه جوش ۱۱۰/۶°C- نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز از آنجایی که داده های حدود مجاز و دستورالعمل های مواجهه ممکن است در طول زمان تغییر کنند، NIOSH توصیه می کند برای حدود مجاز و دستورالعمل های به روز شده به منابع زیر مراجعه کنید [۱،۲].		

سنجش	نمونه برداری
روش سنجش: کروماتوگرافی گازی/ تزریق از فضای بالایی FID / (headspace) ترکیبات آنالیت: تولوئن شرایط فضای بالا: دمای انتقال؛ 129°C - برداشت؛ 0.8 دقیقه - زمان؛ 30 دقیقه - دمای سوزن 120°C - زمان هر چرخه GC؛ 34 دقیقه - دمای نمونه؛ 99°C - زمان تنظیم فشار هوا؛ 0.4 دقیقه - تزریق؛ 4 دقیقه شرایط تزریق: تزریق مستقیم به ستون به مدت 0.4 دقیقه، سپس برای مقدار باقیمانده، تزریق با شکاف در دبی 130 میلی لیتر در دقیقه دمای تزریق: 129°C دمای شناساگر: 250°C دمای ستون: 50°C درجه سانتیگراد (به مدت 2 دقیقه نگه دارید). 50°C تا 220°C - 10°C در دقیقه - 220°C (به مدت 5 دقیقه نگه دارید) گاز حامل: هلیوم، با فشار 21 psi ستون: مویرگی، سیلیس ذوب شده - 75×0.53 میلی متر، پوشش داخلی با فیلم 3 میکرومتر، 6% سیانو پروپیل فنیل، 94% دی متیل پلی سیلوکسان کالیبراسیون: آنالیت در خون. دارای استاندارد داخلی ایزوبوتانول حد تشخیص: $0.06/0$ میکروگرم در میلی لیتر خون کامل [۳]	نمونه بردار: خون جمع آوری شده در 12 ساعت پس از آخرین تماس حجم نمونه: یک لوله خلاء 10 میلی لیتری را تا حد امکان، کامل پر کنید (برای کاهش فضای هوایی) نگهدارنده: سیترات سدیم (سرپوش آبی روشن) روش جابه جایی نمونه: ظرف عایق شده با یخ پایداری نمونه: حداقل 30 روز در دمای 4°C [۳] شرایط کنترل: بلافاصله جمع آوری کرده و در یخچال قرار دهید.
احتیاط‌های ویژه	صحت
هنگام کار با مواد شیمیایی و فرآورده های خونی از دستکش، روپوش آزمایشگاهی و عینک ایمنی استفاده کنید. پلاستیک، شیشه و کاغذ یکبار مصرف (نوک پپیت، دستکش و غیره) که با خون تماس دارند باید در یک ظرف ایمن قرار داده شوند. تماس با نمونه های بیولوژیکی می تواند عواقب جدی برای سلامتی؛ از قبیل HIV و سایر بیماری ها را داشته باشد. همه پرسنل باید از شرایط جمع آوری، جابه جایی یا آنالیز نمونه ها با خبر بوده و از استاندارد آنها تبعیت نمایند [۶]. با استاندارد پاتوژن های منتقله از خون که توسط OSHA منتشر شده است و برای [۷] ایمن سازی در برابر هیاتیت B می باشند، آشنایی داشته باشند. تولوئن بسیار قابل اشتعال است. تمام کارها باید در زیرهود فیوم انجام شود.	محدوده مطالعه: 0.0208 تا 5.76 میکروگرم در میلی لیتر [۳] تورش: 0.006 دقت کلی: 0.157 [۳] دقت: $> 5\%$ [۳] پایداری نمونه: 99% (روز 30) [۳]
کاربرد	
می تواند برای بررسی میزان مواجهه کارگران و مصرف کنندگان مواد مخدر با تولوئن استفاده شود.	

مداخله گر ها

هیچ مداخله گری شناسایی نشد. شرایط جداسازی کروماتوگرافی ممکن است برای اصلاح مشکلات جداسازی تنظیم شود.

روش های دیگر

روش NIOSH 8002 یک روش مبتنی بر GC/FID با ستون های بسته و نیمه بسته بوده که دارای دقت کمتر و حد تشخیص بالاتر می باشد [۴] مرکز ملی بهداشت محیط (NCEH)/CDC روشی برای ۳۱ ترکیب آلی فرار در خون شامل تولوئن را ارائه می دهد. روش NCEH تا حدودی پیچیده تر بوده و از نظر دقت قابل مقایسه با روش اولیه محسوب می شود که ۱۰۰۰ برابر حساس تر است [۵].

تجهیزات

۱. کروماتوگراف گازی؛ با FID، ستون و گردآورنده داده
۲. نمونه بردار Headspace؛ تا ۴۰ ویال را در خود جای می دهد و می تواند تا ۱۲ ویال را به طور همزمان برای آنالیز اتوماتیک تنظیم دمایی کند (هر وسیله ای که بتواند تنظیمات headspace مشخص شده را انجام دهد قابل قبول است).
۳. میرد کیسه ای (یخ) و یخچال
۴. پیپت قابل تنظیم؛ ۱۰ میلی لیتر، نوک ۱۰ میلی لیتر، پلاستیکی یا سرولوژیکی
۵. ویال Headspace؛ ۲۰ میلی لیتر، با درپوش و سپتا
۶. سرنگ های میکرو لیتری؛ ۱۰ میکرو لیتر، ۲۵ میکرو لیتر، ۱۰۰ میکرو لیتر، ۱ میلی لیتر
۷. بالن های حجمی؛ ۱۰ میلی لیتر، ۲۵ میلی لیتر، ۱ لیتر
۸. سرنگ ها؛ اتصالات چرخشی (طرح قفل لوئر یا معادل)، سوزن های گيج ۵ و ۲۰ میلی لیتری
۹. لوله ها؛ کیسه و کیوم خون، ۱۰ میلی لیتر، پوشش داده شده با سیترات (روکش آبی روشن)

مواد شیمیایی مصرفی

۱. خون کامل؛ مخلوط شده با سیترات
۲. تولوئن؛ (گرید معرف، $< 99.5\%$)
۳. استاندارد داخلی ایزوبوتانول ((IS به عنوان محلول ۲۰ میلی گرم در لیتر در آب
۴. آب؛ ASTM نوع II
۵. هلیوم؛ UHP یا بالاتر
۶. هیدروژن؛ UHP یا بالاتر
۷. هوا، UHP یا بالاتر
۸. استانداردهای کالیبراسیون تولوئن
۹. اتیلن گلیکول

* به اقدامات احتیاطی ویژه مراجعه کنید.

آماده سازی کپسول های داخلی قبل از نمونه برداری

نمونه برداری

۱. خون را در کیسه های وکیوم خون ۱۰ میلی لیتری (روکش آبی روشن و سیترا ته) تا حد امکان پر می کنید، به نحوی که فضای هوای داخل آن به حداقل ممکن برسد. حتماً لوله خون را چندین بار (۵-۱۰) معکوس کنید تا داروی ضد انعقاد مخلوط شود.
۲. نمونه را فوراً به یخچال یا خنک کننده (≥ 4 درجه سانتیگراد) منتقل کنید.
۳. ویال نمونه را در یک ظرف عایق بندی شده مجهز به یخ یا سایر مواد خنک کننده ارسال کنید.

آماده سازی نمونه

۴. اجازه دهید نمونه خون به دمای اتاق برسد، سپس به آرامی با وارونه کردن لوله ها، ۴ تا ۵ بار به نحوی که کف ایجاد نشود، آنرا مخلوط کنید.
۵. ۱/۵ میلی لیتر از محلول IS را به یک ویال ۲۰ میلی لیتری headspace اضافه کنید.
۶. ۱/۵ میلی لیتر نمونه را از ویال وکیوم با استفاده از یک سرنگ ۵ میلی لیتری یا میکرو پیپت خارج کنید و خون را به یک ویال headspace منتقل کنید.
۷. هر دو ویال نمونه و headspace را فوراً درپوش بگذارید.

۸. محتویات هر ویال headspace را کاملاً مخلوط کنید.

آماده سازی محلول استوک استاندارد:

۹. با رقیق کردن ۲۰ میکرولیتر تولوئن به ۵۰ میلی لیتر با اتیلن گلیکول (۲۰ میکرولیتر/۵۰ میلی لیتر = ۳۴۵,۷ میکروگرم بر میلی لیتر)، یک محلول استاندارد اولیه آماده کنید.

توجه: مقدار کمی تولوئن باید در زیر اتیلن گلیکول قرار داده شود، تا از دست رفتن تولوئن جلوگیری شود.

۱۰. استانداردهای ذخیره را با رقیق کردن مقدار کمی از استانداردهای اولیه با اتیلن گلیکول تهیه کنید.

*سطوح پیشنهادی: ۳۴/۶ میکروگرم در میلی لیتر، ۳/۴۶ میکروگرم در میلی لیتر، ۰/۳۴۶ میکروگرم در میلی لیتر.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۱۱. کالیبراسیون با حداقل پنج استاندارد کاری در دو نسخه، که محدوده غلظت نمونه‌ها را پوشش می‌دهد، انجام می‌گیرد.

الف) هر استاندارد کاری را با افزودن ۱/۵ میلی لیتر محلول IS و ۱/۵ میلی لیتر خون شاهد به یک ویال headspace آماده کنید و روی ویال را درپوش بگذارید. مخلوط را در ویال (از طریق سیتوم با استفاده از یک میکرو سرنگ) با محلول استوک استاندارد به غلظت مورد نظر تولوئن بریزید و با تکان دادن مخلوط کنید.

ب) با تکرار مرحله الف، حداقل دو نمونه شاهد آماده کنید. (اما با حذف محلول تولوئن).

ج) پیک‌های تولوئن و ایزوبوتانول را در کروماتوگرام‌ها اندازه‌گیری کنید. متوسط سطح پیک تولوئن شاهد را از نواحی پیک تولوئن استاندارد کم کنید (به یادداشت ۱ مراجعه کنید). مساحت پیک تولوئن اصلاح شده شاهد را بر ناحیه پیک ایزوبوتانول تقسیم کنید. منحنی کالیبراسیون ناحیه پیک Std/منطقه IS در مقابل غلظت تولوئن استانداردها تهیه کنید.

نکته ۱: ممکن است مقدار کمی تولوئن در خون برخی از اهداکنندگان وجود داشته باشد. این سطوح بسته به مواجهه محیطی متفاوت خواهد بود. اگر نمونه‌های شاهد، وجود تولوئن را نشان دهند، استانداردها باید اصلاح شوند، در غیر این صورت نتایج نمونه‌ها دارای تورش اندک خواهد بود. معیارهای ژئومتریک برای جمعیت ایالات متحده همانطور که از نظر سنجی ملی سلامت و تغذیه تعیین شده است، ممکن است برای مقایسه مفید باشند [۸].

نکته ۲: همچنین به شدت توصیه می‌شود که یک یا چند معرف شاهد در آنالیز گنجانده شود. تولوئن اتمسفر در آزمایشگاه ممکن است باعث ایجاد خطا در مقادیر اندازه‌گیری شود. معرف شاهد با استفاده از آب یا ویال headspace شاهد، یا هر دوی این گزینه‌ها نشان می‌دهد، که آیا شرایط آزمایشگاهی فاقد مقدار قابل اندازه‌گیری تولوئن است یا خیر.

۱۲. دو نمونه‌ی کنترل کیفیت (QC) را با نمونه تولوئن اسپایک در خون کامل آماده کنید. این سطوح می‌توانند در حد تشخیص ۱۰ و ۲۰۰ باشند، اما می‌توانند برای مطابقت بهتر با سطوح پیش بینی شده، نمونه‌ها تنظیم شوند. نمونه‌های بدون علامت، مورد استفاده برای تهیه نمونه‌های QC باید برای تعیین غلظت شاهد و غلظت هدف واقعی آنالیز شوند. نمونه‌های QC باید به گونه‌ای آنالیز شوند که ۱۰٪ از بچ نمونه را تشکیل دهند.

۱۳. مقادیر QC باید بین $\pm 20\%$ از مقادیر مشخص شده باشد. در غیر این صورت، بچ خارج از کنترل در نظر گرفته می‌شود، داده‌های بچ کنار گذاشته می‌شود و اقدامات اصلاحی باید قبل از آنالیز نمونه‌های بیشتر انجام شود. از طرف دیگر، اگر این روش سابقه طولانی در آزمایشگاه داشته باشد و به داده‌های کافی برای ساخت نمودارهای کنترلی اجازه دهد، نمودارهای کنترلی می‌توانند به عنوان راهنمای تصمیم‌گیری درون یا خارج از کنترل عمل کنند، که می‌تواند آسانتر یا سخت‌تر از $\pm 20\%$ توصیه‌شده باشد.

سنجش

۱۴. کروماتوگراف گازی را با توجه به توصیه‌های سازنده و شرایط ارائه شده در استاندارد تنظیم کنید.

۱۵. نمونه‌بردار headspace را بر اساس توصیه‌های سازنده و شرایط ارائه شده در استاندارد تنظیم کنید.

۱۶. نمونه‌ها، استانداردها، نمونه‌های QC و شاهد را تزریق و آنالیز کنید.

۱۷. مساحت پیک تولوئن و ایزوبوتانول را در کروماتوگرام‌ها اندازه گیری کنید (قسمت شاهد را از نمونه ها کم نکنید). ناحیه پیک تولوئن را بر مساحت پیک ایزوبوتانول تقسیم کنید.

محاسبات

۱۸. غلظت ($\mu\text{g/mL}$) تولوئن را در هر نمونه خون با استفاده از منحنی کالیبراسیون به دست آمده در مرحله ۱۱ تعیین نمایید.

ارزیابی روش

این روش در محدوده مشخص شده در این استاندارد ارزیابی شده است. این محدوده‌ها از ۰/۰۲۰ تا ۵/۷۶ میکروگرم بر میلی لیتر را نشان می‌دهد. شش تکرار در هر سطح مورد آنالیز قرار گرفت. میانگین بازیافت در سطوح مختلف از ۹۷٪ تا ۱۰۶٪ برای تولوئن متغیر بود. LOD و LOQ با تهیه یک سری استانداردهای تکراری تعیین شد. هر مجموعه در روز متفاوتی ساخته و آنالیز شد. سپس داده‌های به دست آمده به منحنی درجه دوم انطباق داده شد. LOD و LOQ بر اساس روش بورکارت برآورد شد [۹]. یک مطالعه ذخیره‌سازی طولانی مدت در سطح LOQ برابر ۱۰ انجام شد. نمونه‌های خون کاملاً سیتراتی که با تولوئن اسپایک شده بودند در دمای 4°C و ۴ به مدت ۱، ۴ و ۷ روز و به ترتیب ۷، ۱۰، ۲۱ و ۳۰ روز (به ترتیب) نگهداری شدند و سپس مورد آنالیز قرار گرفتند. میانگین بازیافت نمونه ۹۶٪ در دمای اتاق و ۹۹٪ در دمای 4°C بود. نگهداری در دمای اتاق توصیه نمی‌شود زیرا اگر نمونه قبل از آنالیز لخته شود، نتایج درستی ارائه نخواهد شد.

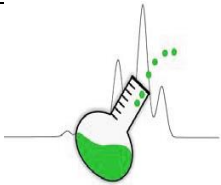
منابع:

1. ACGIH [2014]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.orbook/10.1002/9783527682027]. Daww.cdc.gov/niosh/topics/bbp/ universal.hg]. Date accessed: May 2014.
2. Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area [2014]. List of MAK and BAT values 2014; Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace. DFG: Deutsche Forschungsgemeinschaft, [http://onlinelibrary.wiley.com/ te accessed: January 2015.
3. Stone LC, Perkins JB [2003]. Backup data report for toluene in blood. DataChem Laboratories, Inc. under NIOSH contract CDC-200-2001-08000 (unpublished.)
4. NIOSH [1994]. Methyl ethyl ketone, ethanol and toluene in blood: Method 8002. In Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS(NIOSH) Publication no. 94-113.
5. Blount BC, Kobelski RJ, McElprang DO, Ashley DL, Morrow JC, Chambers DM, and Cardinali FL [2006]. Quantification of 31 volatile organic compounds in whole blood using solid-phase microextractions and gas chromatography-mass spectrometry. J Chrom B 832(2): 292-301.
6. NIOSH [2011]. Bloodborne infectious diseases: HIV/AIDS, Hepatitis B, Hepatitis C; universal precautions for preventing transmission of bloodborne infections [2011]. [wtml]. Accessed September 2012.
7. OSHA [2012]. Bloodborne pathogens and needlestick prevention. [www.osha.gov/SLTC/bloodbornepathogens/index.html]. Accessed September 2012.
8. CDC [2012]. Fourth national report on human exposure to environmental chemicals, updated tables, September 2012. [www.cdc.gov/exposurereport/pdf/FourthReport_UpdatedTables_Sep2012.pdf]. Accessed October 2012.
9. Burkart JA [1986]. General procedures for limit of detection calculations in the industrial hygiene chemistry laboratory. Appl. Ind. Hyg. 1(3):153-155.

نویسنده روش:

L. C. Stone and J. B. Perkins, DataChem Laboratories, Inc., Salt Lake City, Utah under NIOSH Contract CDC-200- 2001-08000. Final editing by D. A. Shoemaker, NIOSH/DART.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تأیید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

	عناصر در بافت ELEMENTS in Tissues		شماره روش: ۸۲۰۰ تاریخ انتشار: ۳۰ اوت ۲۰۱۸
جدول ۲: CAS	جدول ۲: RTECS	عناصر: کلسیم، مس، آهن، پتاسیم، منیزیم، منگنز، مولیبدن، نیکل، فسفر، روی وزن مولکولی: جدول ۱ اسامی مترادف: جدول ۱ ویژگی ها: جدول ۱ نوع ارزیابی: کامل	
حدود مجاز OSHA: ندارد NIOSH: ندارد			

سنجش روش سنجش: طیف سنجی انتشار اتمی - پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) ترکیبات آنالیت: جدول ۱ اسید هضم کننده: با نسبت ۴ به ۱ از $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ محلول نهایی: ۱۰ mL طول موج: با عنصر متفاوت است. جدول ۲ کالیبراسیون: عناصر در محلول $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ محدوده کالیبراسیون: برای عناصر مختلف متفاوت است. حد تشخیص: جدول ۲ دقت نمونه بردار: جدول ۲	نمونه برداری نمونه: بافت اندازه نمونه: بستگی به بافت دارد. ۲۵-۴۰ میلی گرم برای ناخن نگهدارنده: - اگر ناخن باشد، هیچ چیز - اگر اندام داخلی باشد، نمونه منجمد خشک شده روش جابه جایی نمونه: برای ناخن به صورت معمول. برای بافت خشک شده یا منجمد؛ به مقررات IATA مراجعه کنید. پایداری نمونه: ثابت نشده است. نمونه های شاهد: حداقل ۳ نمونه از کارگران بدون مواجهه در هر مجموعه
احتیاط های ویژه تمامی کارها با اسیدهای هضم کننده (اسید پرکلریک) باید در زیر هود بخار انجام شود. هنگام کار با اسیدهای غلیظ، لباس محافظ، عینک ایمنی و دستکش بپوشید. تمام کارها باید تحت تهویه مناسب برای پرسنل و تجهیزات انجام شود. برای جلوگیری از واکنش های شدید گرمازا، ضروری است که اسید به آب اضافه شود. نمونه های بافت جمع آوری شده از انسان و حیوانات برای کارکنان آزمایشگاهی که این نمونه ها را جمع آوری و نگهداری می کنند، خطرات جدی برای سلامتی ایجاد می کند. این خطرات در درجه اول به دلیل تماس فردی با نمونه های بیولوژیکی عفونی است و می تواند عواقب جدی برای سلامتی، مانند هپاتیت عفونی و سایر بیماری ها داشته باشد. همچنین این مواد دارای خطرات شیمیایی هستند، اما این خطر بسیار کمتر است. کسانی که نمونه های خون و بافت را کنترل می کنند؛ باید اقدامات احتیاطی منتشر شده توسط مرکز کنترل و پیشگیری از بیماریها (CDC) را رعایت کنند، دستکش های محافظ بپوشند و از آئروسل کردن نمونه ها اجتناب نمایند. البته باید از مکیدن دهانی نمونه هم خودداری شود.	صحت محدوده مطالعه: جداول ۲ و ۴ تورش: جدول ۴ دقت کلی: جدول ۴ صحت: جدول ۴ *تعاریف دقت و صحت در این روش همان تعاریفی است که توسط سازمان غذا و داروی ایالات متحده استفاده شده است [۴].
کاربرد این روش برای آنالیز نمونه های ناخن حیوانات در معرض فیوم های جوشکاری، در مطالعات استنشاقی کنترل شده، توسعه یافته است. برای نظارت بر بافت ناخن کارگرانی که در معرض چندین فلز به طور همزمان هستند، مفید است. همچنین ممکن است برای آنالیز نمونه های بافت خشک شده یا منجمد (کبد، ریه و غیره) از مطالعات آزمایشگاهی استفاده گردد. این روش یک روش آنالیز چند عنصری همزمان است، اما مختص ترکیب خاصی نیست. برخی از ترکیبات این عناصر نیاز به عملیات نمونه برداری خاصی دارند. عناصر دیگر برای آماده سازی و آنالیز نمونه قابل قبول هستند، اما به دلیل در دسترس بودن سایر روش های تایید شده، فقط عناصر فهرست شده در این روش تایید شده اند.	

مداخله‌گرها تداخل‌های طیفی، تداخل‌های اولیه‌ای هستند که در آنالیز ICP-AES با آن مواجه می‌شویم. این تداخل‌ها با انتخاب دقیق طول موج، عوامل تصحیح بین عنصری و تصحیح پس زمینه به حداقل می‌رسند [۵،۶].	
روش‌های دیگر این روش، مشابه روش‌های NIOSH 7300 (عناصر؛ برای نمونه‌های هوا) [۷] و NIOSH 810 (فلزات در ادرار) [۸] می‌باشد. آماده‌سازی نمونه با آنچه در NIOSH 7300 می‌باشد، قابل مقایسه است.	
مواد شیمیایی مصرفی ۱. اسید نیتریک ۲. اسید پرکلریک ۳. اسید هضم کننده؛ نسبت ۴ به ۱ از $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ ۴. استاندارد های عناصر؛ ۱۰۰ میکروگرم در میلی لیتر. طبق توصیه‌های سازنده ابزار به صورت تجاری در دسترس یا تهیه شده است. ۵. منبع ماده از ترکیب عنصر مشخص ۶. آرگون، همانطور که توسط سازنده ICP-AES مشخص شده است. ۷. آب دیونیزه ۸. استاندارد داخلی *به اقدامات احتیاطی ویژه مراجعه کنید.	تجهیزات ۱. بطری؛ شیشه یا پلی اتیلن با درپوش پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE)، ۲۰ میلی لیتر ۲. تنظیم کننده؛ دو مرحله‌ای، برای آرگون. ۳. ظرف هضم؛ لیوان، گریفین (۵۰ میلی لیتر) یا فیلیپس (۱۲۵ میلی لیتر)، PTFE یا شیشه بوروسیلیکات، یا لوله‌های هضم (۵۰ میلی لیتر)، پلی پروپیلن. ۴. لام‌های شیشه‌ای ۵. صفحه داغ یا بلوک داغ؛ برای استفاده در دمای 120°C تا 150°C ۶. بالن‌های حجمی؛ ۱۰ میلی لیتر، ۲۵ میلی لیتر ۷. پیپت‌های حجمی مختلف؛ در صورت نیاز. ۸. دستکش؛ پلاستیکی، بدون فلز ۹. قیچی؛ جراحی، فولاد ضد زنگ. ***همه ظروف شیشه ای باید با مواد شوینده شسته شوند. کاملاً با آب دیونیزه شسته شده و ۱۲ ساعت در محلول HNO_3 شسته و سپس کاملاً با آب دیونیزه آبکشی شود.
آماده سازی کپسول‌های داخلی قبل از نمونه برداری	
نمونه برداری ۱. نمونه‌های بافت را در بطری‌ها یا لوله‌های پیچی از پیش وزن شده، جمع آوری کنید. نکته ۱: برای نمونه‌های ناخن، نوک ناخن‌ها باید به آرامی با استفاده از قیچی جراحی فولاد ضد زنگ کوتاه شوند. بریده‌های هر مرحله باید ادغام شوند. نکته ۲: اگر هدف از آنالیز تعیین محتوای عناصر داخل بافت است، باید از آلودگی سطحی اجتناب شود و ممکن است، لازم باشد نمونه‌های ناخن قبل از جمع‌آوری و/یا آماده‌سازی نمونه، از وجود عناصر فلزی که از بیرون به بافت چسبیده‌اند، پاکسازی شوند. توجه ۳: در صورت حمل نمونه، از مقررات فعلی انجمن بین المللی حمل و نقل هوایی (IATA) پیروی کنید و در صورت لزوم از یک ارسال کننده که دارای مجوز حمل کالاهای خطرناک است، استفاده نمایید. ۲. نمونه‌های بافت را وزن کنید.	
آماده‌سازی نمونه	

۳. نمونه بافت را به ظرف حاوی اسید هضم‌کننده، انتقال دهید. ظرف نمونه را با حداقل مقدار آب دیونیزه، سه بار بشویید و آب را به ظرف حاوی نمونه منتقل کنید.
۴. ۵ میلی لیتر اسید هضم‌کننده را به نمونه بافت اضافه کنید. ظرف‌ها را با لام بپوشانید. به مدت ۲ ساعت در دمای 130°C - 120°C حرارت دهید.
- توجه: در این مرحله معرف‌های شاهد و نمونه‌های کنترل کیفیت را شروع کنید.
۵. دمای صفحه داغ را تا 150°C افزایش داده و حرارت دهید تا هضم نمونه کامل شود (بدون جامد قابل مشاهده).
- توجه: چارچوب زمانی معمول برای نمونه‌های ناخن جوندگان، کمتر از ۱ هفته است. در صورت نیاز، ممکن است اسید اضافی به دلیل کاهش حجم اسید با حرارت دادن اضافه شود.
۶. لام‌ها را برداشته و حجم اسید را تا حد خشک شدن کاهش دهید (حدود ۰/۵ میلی لیتر).
۷. ۰/۵ میلی لیتر اسید هضم‌کننده به آن اضافه کنید.
۸. پس از خنک شدن تا دمای اتاق، محلول‌ها را با استفاده از آب دیونیزه به فلاسک‌های ۱۰ میلی لیتری منتقل کنید.
۹. با استفاده از آب دیونیزه تا حجم مورد انتظار، رقیق کنید.
- نکته ۱: حجم نمونه نهایی ممکن است بر اساس نیازهای تحلیلگر، در حجم‌های مختلف نگهداری شود. استفاده از حجم‌های نهایی غیر از ۱۰ میلی لیتر، نیاز به تنظیم مقدار اسید هضم‌کننده دارد. نمونه نهایی باید حداقل دارای ۴٪ HNO_3 و ۱٪ HClO_4 باشد.
- نکته ۲: اگر از یک استاندارد داخلی برای آنالیز استفاده می‌شود، باید قبل از رقیق‌سازی نمونه به حجم نهایی اضافه گردد، یا در طول جذب نمونه به دستگاه وارد شود.

کالبراسیون و کنترل کیفی

۱۰. طیف‌سنج را طبق توصیه‌های سازنده کالیبره کنید.

توجه: معمولاً از استانداردهای کالبراسیون چند عنصری ۰/۱ میکروگرم در میلی لیتر و ۱ میکروگرم در میلی لیتر استفاده می‌شود. مهم است که استانداردهای کالبراسیون با ماتریس اسید و غلظت اسید نمونه‌ها مطابقت داشته باشند. اگر از یک استاندارد داخلی برای دستگاه آنالیز استفاده شود، باید با همان غلظتی که در نمونه‌ها وجود دارد، به استانداردها اضافه شود. ترکیبات چند عنصری زیر، از نظر شیمیایی در ۴٪ HNO_3 و ۱٪ HClO_4 سازگار هستند؛

الف) Na, In, La, Fe, Cu, Cr, Co, Cd, Ca, Be, Ba, As, Al

ب) Sc, Zn, Y, V, Tl, Sr, Se, Pb, P, Ni, Mn, Mg, Li, K, Ag

ج) Zr, W, Ti, Te, Sn, Sb, Mo

۱۱. حداقل یک استاندارد کالبراسیون را در هر ده نمونه آنالیز کنید؛ تا مطمئن شوید که کالبراسیون هنوز معتبر است. اگر نمونه‌های بافت شاهد در دسترس هستند، باز یافت را با حداقل یک نمونه شاهد و دو شاهد در هر بیست نمونه بررسی کنید. شاهد‌ها باید با آنالیزهای مورد استفاده همخوانی داشته باشند. اگر نمونه بافت کنترلی در دسترس نباشد، باز یافت را با استفاده از یک معرف شاهد یا مواد مرجع گواهی شده یا اسپایک بررسی کنید.

توجه: در صورت امکان، نمونه‌های QA/QC باید از مواد مرجع تایید شده در ماتریس مشابه تهیه شوند. نمونه‌های اسپایک مایع تنها جایگزین نمونه‌های واقعی هستند و داده‌های QC بر اساس نمونه‌های تایید شده، ترجیح داده می‌شوند.

سنجش

۱۲. طیف سنج را براساس شرایط مشخص شده توسط سازنده تنظیم کنید.

۱۳. استانداردها و نمونه‌های کالبراسیون را توسط ICP-AES مطابق با توصیه‌های سازنده آنالیز نمایید.

توجه: اگر مقادیر نمونه‌ها بالاتر از محدوده استاندارد است، محلول‌ها را رقیق کنید (مطمئن شوید که نمونه‌ها مطابق با ماتریس اسیدی با استانداردهای کالبراسیون هستند). دوباره آنالیز کنید و ضریب رقت مناسب را در محاسبات اعمال نمایید.

محاسبات

۱۴. غلظت محلول مشخص شده برای هر عنصر در نمونه (Cs) و میانگین غلظت شاهد (Cb) بر حسب $\mu\text{g/mL}$ را از داده‌های اندازه‌گیری به دست آورید.

۱۵. با توجه به روش استاندارد سازی، غلظت $C (\mu\text{g/g})$ هر عنصر را در جرم نمونه $M (\text{g})$ محاسبه نمایید. از حجم محلول نهایی نمونه، $V_s (\text{mL})$ و حجم نمونه شاهد، $V_b (\text{mL})$ استفاده کنید:

$$C(\mu\text{g/g}) = \frac{C_s V_s - C_b V_b}{M}$$

ارزیابی روش

سطوح قابل قبول و غیر قابل قبول برای عناصر داخل بافت با این روش تعیین نشده است. Iyengar غلظت فلزات را در بافت‌ها و مایعات بدن گزارش می‌کند [۱۱]. Lauwerys فلزات را مورد بحث قرار می‌دهد و می‌توان برای راهنمایی و تفسیر از آنها استفاده کرد [۱۲]. برای بافت، غلظت عناصر کمیاب با نوع بافت یا اندام متفاوت است. Iyengar غلظت فلزات را برای بافت‌های مختلف افرادی که در مواجهه شغلی نبودند نیز گزارش کرده است. غیر در معرض شغل گزارش می‌کند [۱۱].

این روش با استفاده از ناخن‌های موش دارای عناصر و NIST SRM 1577C کبد گاو، تأیید شد. نتایج برای عناصر تایید شده را می‌توان به ترتیب در جداول ۲ و ۳ یافت. مولیبدن در نمونه‌های اسپایک جوندگان کنترل گنجانده نشد، اما در مواد مرجع استاندارد وجود داشت. تنوع در ناخن‌های موش کنترل، همراه با غلظت عناصر موجود در مواد مرجع استاندارد، باعث شد تعداد عناصری را که می‌توان از نظر کمی بازیابی کرد، محدود گردد. برای مثال، تغییرپذیری در نمونه‌های اسپایک کنترل، بیشتر از مقادیر مشخص شده برای Ca و P (جدول ۲) و مقادیر موجود در مواد مرجع استاندارد برای Ag, V, As, Ca, Cd, Cr, Ni, P, Sb, Sr بود. علاوه بر این، غلظت Co و Li شناسایی شده در مواد مرجع استاندارد کمتر از حد تشخیص روش بود. مقادیر قابل قبولی از کلسیم، مس، آهن، پتاسیم، منیزیم، منگنز، مو، فسفر و روی، در هر سطح با استفاده از مواد مرجع استاندارد در کبد گاو (جدول ۳) بازیابی شد.

در حالی که مقادیر قابل قبول با استفاده از مواد مرجع استاندارد (SRM 1577C) برای کلسیم بازیابی شد، اما به علت تنوع زیاد (با توجه به مقدار موجود در SRM 1577C) در نمونه‌های ناخن، اعتبارسنجی نمونه‌های ناخن حاوی کلسیم در موش زیر سوال رفت.

منابع:

1. ACGIH [2018]. TLVs® and BEIs® based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.
2. Permanent Senate Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area [2016]. List of MAK and BAT values 2016; Maximum Concentrations and Biological Tolerance Values at the Workplace. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., <https://dx.doi.org/10.1002/9783527805983>.
3. Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA) [2017]. GESTIS international limit values, <http://limitvalue.ifa.dguv.de/>.
4. US FDA [2001]. Guidance for industry: Bioanalytical method validation. Washington, DC: U.S. Food and Drug Administration, <http://www.fda.gov/downloads/Drugs/Guidances/ucm070107.pdf>.
5. Dean JA [1995]. Atomic spectroscopy. In: Analytical chemistry handbook; Section 7. New York, NY: McGraw-Hill.
6. Montaser A, Golightly DW, eds. [1992]. Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry. 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.
7. NIOSH [2003]. Method 7300, Elements by ICP (nitric/perchloric acid ashing). In: Schlecht PC, O'Connor PF, eds. NIOSH manual of analytical methods. 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2003-154.
8. NIOSH [1994]. Method 8310, Metals in urine. In: Schlecht PC, O'Connor PF, eds. NIOSH manual of analytical methods. 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for

Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113.

9. ASTM [2011]. ASTM D1193, Standard specification for reagent water. West Conshohocken, PA: ASTM International.
10. CDC [1988]. Perspectives in disease prevention and health promotion update: Universal precautions for prevention of transmission of human immunodeficiency virus, hepatitis b virus, and other bloodborne pathogens in health-care settings. MMWR 37(24):377-388.
11. Iyengar GV, Kollmer WE, Bowen HJM [1978]. The elemental composition of human tissues and body fluids: A compilation of values for adults. New York: Verlag Chemie Weinheim.
12. Lauwerys RR [1983]. Industrial chemical exposure: Guidelines for biological monitoring. Davis, CA: Biomedical Publications.
13. NIOSH [1995]. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. By Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 95-117.
14. NIOSH [2016]. Measurement uncertainty and NIOSH method accuracy: Chapter UA. In: Ashley K, O'Connor PF, eds. NIOSH manual of analytical methods. 5th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2014-151, <https://www.cdc.gov/niosh/nmam/>.

نویسنده روش:

Ronnee N. Andrews, Ph.D., NIOSH

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

جدول ۱- مشخصات و اطلاعات عمومی

Element (Symbol)	Atomic Weight	MP, °C	CAS #	RTECS
Calcium (Ca)	40.08	842	7440-70-2	---
Copper (Cu)	63.54	1083	7440-50-8	GL5325000
Iron (Fe)	55.85	1538	7439-89-6	NO4565500
Potassium (K)	39.10	64	7440-09-7	TS6460000
Magnesium (Mg)	24.31	651	7439-95-4	OM2100000
Manganese (Mn)	54.94	1246	7439-96-5	OO9275000
Molybdenum (Mo)	95.94	2623	7439-98-7	QA4680000
Nickel (Ni)	58.71	1455	7440-02-0	QR5950000
Phosphorus (P)	30.97	44	7723-14-0	TH3500000
Zinc (Zn)	65.37	419	7440-66-6	ZG8600000

جدول ۲- طول موج اندازه گیری (λ)، حد تشخیص (LOD) و داده های بازیابی از ناخن های جوندگان با نمونه های کنترل اسپایک

Element	λ^A , nm	LOD ^B , $\mu\text{g/g}$	Spike concentration range, μg	Low level % Recovery (%RSD) ^C	Medium level % Recovery (%RSD) ^C	High level % Recovery (%RSD) ^C
Ca	315.887	39.	62.5-500	N/A ^D	38.7 (139)	50.8 (44.6)
Cu	324.754	6.0	6.25-50	99.1 (1.9)	93.9 (2.6)	95.3 (1.3)
Fe	259.941	12.	6.25-50	89.8 (3.7)	89.7 (11.3)	89.2 (1.8)
K	766.491	34.	93.8-750	112. (8.3)	113. (6.1)	124. (3.0)
Mg	279.079	16.	6.25-50	62.8 (50.3)	81.0 (12.2)	82.2 (4.9)
Mn	257.611	1.4	1.25-10	88.2 (1.8)	83.4 (2.9)	86.0 (1.5)
Mo	202.095	0.92	-	-	-	-
Ni	231.604	1.7	1.25-10	90.7 (1.9)	85.2 (2.6)	87.0 (1.6)
P	178.287	2.3	6.25-50	N/A	N/A	N/A
Zn	213.856	20.	18.8-150	96.9 (3.1)	95.8 (2.6)	91.0 (0.9)

^ACommonly used wavelength; choose wavelength appropriate for your instrument settings [5,6]

^BLOD values calculated using the responses of 7 reagent blanks and corrected for average sample weight of 0.0393 g.

^CMean recovery & relative standard deviation for n=6, results corrected for average reagent blank and control nail response, % RSD calculated from % recovery

^DN/A indicates that the value could not be calculated; variability of elemental concentration in control nails greater than spiked amount for Ca & P

جدول ۳- بازیابی داده‌ها FROM BOVINE LIVER CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

Element	True value, $\mu\text{g/g}$	Low level % Recovery (%RSD) ^A	Medium level % Recovery (%RSD) ^A	High level % Recovery (%RSD) ^A
Ca	131	102.3 (5.7)	95.9 (4.5)	90.5 (1.3)
Cu	275.2	96.4 (1.9)	94.1 (3.2)	94.7 (1.4)
Fe	197.94	85.6 (2.4)	92.8 (3.6)	98.7 (1.3)
K	10230	105.9 (3.4)	101.5 (3.4)	98.7 (1.3)
Mg	620	89.0 (2.2)	85.0 (3.2)	84.5 (1.4)
Mn	10.46	84.7 (2.1)	82.7 (3.5)	83.0 (1.2)
Mo	3.3	94.5 (2.0)	94.7 (4.0)	96.5 (1.3)
P	11750	92.8 (3.1)	89.4 (3.9)	89.1 (1.5)
Zn	181.1	94.9 (4.7)	91.6 (4.0)	91.9 (1.6)

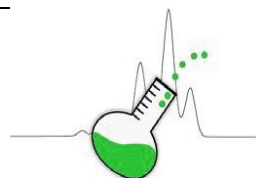
^AMean recovery & relative standard deviation for n=6

جدول ۴- صحت، تورش و دقت محاسبه شده از FROM BOVINE LIVER CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

Element	n ^A	Range, $\mu\text{g/sample}$	Bias	S _{IT} ^B	Accuracy, %
Ca	18	13.0 – 26.6	-0.0956	0.00032	9.6
Cu	18	27.4 – 55.9	-0.0493	0.00008	4.9
Fe	18	19.7 – 40.2	-0.0649	0.00013	6.5
K	18	1020 – 2080	0.0622	0.00000	6.2
Mg	18	61.6 – 126	-0.155	0.00003	15.5
Mn	18	1.04 – 2.13	-0.165	0.00193	16.9
Mo	18	0.328 – 0.671	-0.0474	0.00774	6.0
P	18	1170 – 2380	-0.0950	0.00000	9.5
Zn	18	18.0 – 36.8	-0.0712	0.00019	7.1

^An = total number of results reported for each element, ND results not included

^BS_{IT} = precision [13, 14]



فلوراید در ادرار

FLUORIDE in URINE

شماره روش: ۸۳۰۸

تاریخ انتشار: ۱۴ مارس ۲۰۱۶

CAS:16894-48-8

RTECS: LM6290000

فرمول شیمیایی: F

وزن مولکولی: ۱۹

اسامی مترادف: ندارد

ویژگی ها:- نوع ارزیابی: کامل شاخص بیولوژیکی: مواجهه با فلوراید های معدنی [۱،۲]	
حدود مجاز OSHA: - NIOSH: -	
سنجش روش سنجش: الکترو د انتخابی یونی (ISE) ترکیبات آنالیت: یون فلوراید (F⁻) رقیق سازی: حجم مساوی از ادرار را با TISAB مخلوط کنید. کالیبراسیون: محلول های سدیم فلوراید در آب کنترل کیفیت: مخزن ادرار اسپایک؛ برای مواد کراتینین دار محدوده کالیبراسیون استاندارد: ۱ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ادرار حد تشخیص: ۰/۱ میلی گرم در لیتر ادرار باز یافت: ۹۵٪ [۳] دقت نمونه بردار: ۰/۰۴	نمونه برداری نمونه: ادرار، قبل و بعد از شیفت حجم نمونه: ۵۰ میلی لیتر در بطری های پلی اتیلن تمیز نگهدارنده: ۰/۲ گرم EDTA- قبل از جمع آوری به بطری ها اضافه می شود. روش جابه جایی نمونه: در ظروف عایق بندی شده با استفاده از مبرد کیسه ای پایداری نمونه: ۲ هفته در دمای ۴°C، در صورت انجماد بیشتر نمونه های شاهد: ۳ نمونه ادرار از کارگرانی که در معرض مواجهه قرار نگرفته اند (قبل و بعد از شیفت کاری)
احتیاط های ویژه هنگام کار با تمام مواد شیمیایی و فرآورده های ادرار انسان از دستکش، روپوش آزمایشگاهی و عینک ایمنی استفاده کنید. پلاستیک، شیشه و کاغذ یکبار مصرف (نوک پیپت، دستکش و غیره) که در تماس با ادرار هستند، باید در یک ظرف مخصوص مواد خطرناک بیولوژیکی قرار داده شوند. همیشه باید از اقدامات احتیاطی استاندارد، هنگام استفاده از مایعات بدن استفاده شود [۵]. نمونه های ادرار و ترکیبات ادرار را با استفاده از دستکش مناسب کنترل کنید. اسید استیک گلاسیال قابل اشتعال و خورنده است و باید در داخل هود فیوم نگهداری شود.	صحت محدوده مطالعه: مطالعه نشده است تورش: مشخص نیست. دقت کلی: مشخص نیست. صحت: ۲۳/۶ ±
کاربرد هر ماده حاوی فلوئور که می تواند به فلوراید (F⁻) متابولیزه شود را می توان با استفاده از این روش بررسی کرد. ترکیبات غیر آلی فلوراید می توانند توسط بدن جذب شوند و در نهایت یون های فلوراید به صورت فلوراید سدیم دفع می شوند. منابع غذایی و منابع آب آشامیدنی حاوی فلوراید و همچنین درمان های دندان باید در نظر گرفته شود.	
مداخله گر ها هیدروکسید، تنها تداخل گر مثبت می باشد که با استفاده از بافر حذف می شود. تداخل های منفی، ناشی از کمپلکس شدن فلوراید توسط کاتیون ها، مانند کلسیم، که در نگهدارنده EDTA می باشد را می توان با بافر دارای قدرت یونی بالا، به حداقل رساند.	
روش های دیگر این روش، اصلاح شده روش P&CAM 114 می باشد [۴]. روش های دیگری که مورد استفاده قرار گرفته اند، مواردی هستند که در اسناد معیارهای NIOSH در مورد فلورید های معدنی [۱] و هیدروژن فلوراید [۲] توضیح داده شده است.	
تجهیزات	مواد شیمیایی مصرفی

۱. بطری‌های پلی اتیلن، ۱۲۵ میلی لیتر، دهان گشاد. ۲. الکتروده مخصوص یون فلوراید (ISE)، با الکتروده مرجع. ۳. pH/millivolt متر؛ قرائت تا ± 0.5 میلی ولت ۴. همزن مغناطیسی. ۵. میله‌های همزن؛ با روکش PTFE ۶. بشر؛ پلاستیکی، ۵۰ میلی لیتر ۷. الکتروده pH ۸. پیپت؛ اندازه‌های مناسب طبق استاندارد. ۹. بالن‌های حجمی؛ برای استانداردها. ۱۰. حمام آب ۱۱. دستمال کاغذی؛ تمیز کننده‌های آزمایشگاهی کم پرز	۱. آب مقطر یا دیونیزه ۲. دی هیدرات تری بازیک سیترات سدیم ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ۳. اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) - نمک دی سدیم ۴. اسید استیک؛ یخ‌زده ۵. کلرید سدیم ۶. سدیم هیدروکسید ۵ مولار - ۲۰ گرم NaOH را در آب مقطر حل کنید و تا ۱۰۰ میلی لیتر رقیق نمایید. ۷. سدیم فلوراید ۸. محلول مادر کالیراسیون؛ ۱۰۰ میکروگرم در میلی لیتر فلوراید - ۰/۲۲۱۱ گرم سدیم فلوراید خشک را در آب مقطر حل کرده و محلول ۱۰۰۰ میلی لیتری درست کنید. ۹. بافر توتال پیوند یونی اکتیو (TISAB)؛ pH ۵ - ۵۷ میلی لیتر اسید استیک گلاسیال، ۵۸ گرم کلرید سدیم، و ۰/۳ گرم سیترات سدیم را به یک بشر ۱ لیتری حاوی ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کنید. هم بزیند تا حل شود. بشر را در حمام آب قرار دهید تا خنک گردد. به آرامی ۵ مولار هیدروکسید سدیم به آن اضافه کنید تا pH بین ۵ و ۵/۵ بدست آید. تا دمای اتاق خنک نموده و با آب مقطر تا حجم ۱ لیتر رقیق کنید. ۱۰. فلوراید درادرار که توسط مراجع مربوط به مواد، تایید شده است. (CRMs).
---	--

آماده‌سازی کپسول‌های داخلی قبل از نمونه‌برداری

نمونه‌برداری

۱. نمونه‌های ادرار در محل قبل و بعد از شیفت را در بطری‌های پلی اتیلن حاوی ۰/۲ گرم EDTA جمع آوری کنید.
۲. نمونه‌ها را در ظرف عایق بندی شده در حدود 4°C با استفاده از مبرد کیسه‌ای حمل کنید.

آماده‌سازی نمونه

۳. تعیین مقدار کراتینین را روی مقداری از ادرار انجام دهید.

کالیراسیون و کنترل کیفی

۴. حداقل پنج استاندارد کاری در محدوده ۰/۱ تا ۱۰۰ میکروگرم در میلی لیتر فلوراید با رقت‌های مناسب از محلول استوک کالیراسیون با آب مقطر تهیه کنید.
۵. آنالیز تعدادی از استانداردهای کاری را همراه با نمونه‌های اصلی و نمونه‌های شاهد (مرحله ۹ تا ۱۲) با کمترین غلظت شروع کنید. توجه: جهت دستیابی به نتایج دقیق‌تر، استانداردهای کاری، نمونه‌های اصلی و نمونه‌های شاهد، می‌بایست تحت شرایط دمایی یکسان آنالیز شوند.
۶. یک منحنی کالیراسیون semi-log با رسم میلی ولت در مقیاس خطی (محور Y و غلظت فلوراید بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر، در مقیاس لگاریتم (محور X) آماده کنید.
۷. با اجرای یک استاندارد با هر ۱۰ نمونه، استانداردسازی را حفظ کنید.
۸. برای حفظ کیفیت، هر ۱۰ نمونه، یک نمونه کنترل ادرار تهیه نمایید.

توجه: ادرار مورد استفاده برای نمونه‌های کنترل‌های اسپایک، باید قبل از استفاده، برای تعیین غلظت فلوراید پس زمینه آنالیز شود.

سنجش

۹. ۱۰ میلی لیتر ادرار و ۱۰ میلی لیتر TISAB را به یک بشر پلاستیکی ۵۰ میلی لیتری اضافه کنید.
۱۰. یک میله همزن کوچک را در بشر قرار داده و به طور مداوم روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق مخلوط کنید.
۱۱. الکترودها را غوطه‌ور کنید. اجازه دهید نمونه به مدت ۲ تا ۳ دقیقه مخلوط شود و سپس قرائت میلی ولت را ثبت کنید.
۱۲. الکترودها و نوار همزن را با آب مقطر کاملاً بشویید و قبل از آنالیز نمونه بعدی، با دستمال خشک نمایید.

محاسبات

۱۳. خوانش میلی ولت را با استفاده از منحنی کالیبراسیون، به غلظت فلوراید تبدیل کنید.
 ۱۴. غلظت فلوراید را به صورت میلی گرم یون فلوراید، به گرم کراتینین ادرار بیان کنید.
- راهنماهای تفسیر:
- غلظت فلوراید ادرار در کارگران عادی غیر شغلی در محدوده ۰/۲ تا ۳/۲ میلی گرم در لیتر، بسته به رژیم غذایی گزارش شده است [۷]. میزان قبل از شیفت کمتر از ۴ میلی گرم در گرم کراتینین و میزان بعد از شیفت کمتر از ۷ میلی گرم در گرم کراتینین، به نظر می‌رسد از کارگران در برابر فلونئورویس استخوانی محافظت می‌کند [۸]. NIOSH توصیه کرده است که نمونه‌های ادرار پس از شیفت، نباید بیش از ۷ میلی گرم در لیتر (تصحیح با وزن مخصوص ۱/۰۲۴) و نمونه‌های قبل از شیفت از ۴ میلی گرم در لیتر (اصلاح شده با وزن مخصوص ۱/۰۲۴) تجاوز کنند [۲، ۱].
- شاخص‌های مواجهه بیولوژیکی (BEI) برای فلوراید (در تاریخ انتشار این روش) ۲ میلی گرم در لیتر قبل از شیفت و ۳ میلی گرم در لیتر در پایان شیفت می‌باشد [۹]. این BEI در سال ۲۰۱۱ تغییر کرد.

ارزیابی روش

هیچ گزارشی از ارزیابی رسمی این روش گزارش نشده است. با این حال، توسل Tusl [۳] باز یافت فلوراید اضافه شده بین ۹۴ تا ۱۰۰٪ گزارش شده است. دقت بر اساس آنالیز ۲۵ نمونه در سه تکرار، بهتر از ۰/۰۴ تخمین زده می‌شود. این روش با به کارگیری روش‌های استاندارد نشان داده است که داده‌های عملکرد کافی را برای چندین دهه ارائه می‌دهد. داده‌های ارزیابی بیشتری نیز ممکن است در مراجع زیر [۱۳-۱۰] یافت شود، اما محدود به آن نیست.

منابع:

1. NIOSH [1976]. NIOSH criteria for a recommended standard: occupational exposure to inorganic fluorides. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 76-103.
2. NIOSH [1976]. NIOSH criteria for a recommended standard: occupational exposure to hydrogen fluoride. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 76-143.
3. Tusl J [1970]. Direct determination of fluoride in human urine using fluoride electrode. Clin Chim Acta 27:216-218.
4. NIOSH [1977]. Fluoride in urine: P&CAM 114. In: Taylor DG, ed. NIOSH manual of analytical methods. 2nd ed., Vol 1. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Center for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, DHEW (NIOSH) Publication No. 77-157A.
5. CDC [2007]. 2007 Guidelines for isolation precautions: preventing transmission of infectious agents in healthcare settings [http://www.cdc.gov/hicpac/2007IP/2007isolationprecautions.html]. Date accessed: March 2016.
6. Tietz NW [1976]. Fundamentals of clinical chemistry. 2nd ed. Philadelphia, PA: W. B. Saunders Co., pp. 994-999.

7. Baselt RC [1980]. Biological monitoring methods for industrial chemicals. Davis, CA: Biomedical Publications, pp. 140-143.
8. Lauwreys RR [1983]. Industrial chemical exposure: guidelines for biological monitoring. Davis, CA: Biomedical Publications, pp. 26-27, 134.
9. ACGIH [2014]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists [www.acgih.org]. Date accessed: May 2014.
10. Singer L, Armstrong WD [1973]. Determination of fluoride in ultrafiltrates of sera. Biochem Med 8:415-422.
11. Chiba K, Tsunoda K, Haraguchi H, Fuwa K [1980]. Determination of fluoride in urine and blood serum by aluminum monofluoride molecular absorption spectrometry and with a fluoride ion selective electrode. Anal Chem 52:1582-1585.
12. Milde D, Nováková K, Čermáková I [2004]. Fluoride determination in urine with fluoride ion selective electrode: within laboratory method and sample storage optimization. Acta Univ Palacki Olomu, Fac Rerum Nat, Chem 43:104-109.
13. Singh B, Gaur S, Garg VK [2007]. Fluoride in drinking water and human urine in Southern Haryana, India. J Hazard Mater 144:147-151.

نویسنده روش:

William P. Tolos, NIOSH.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تأیید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷	
شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷		شماره روش: ۸۳۱۸ تاریخ ایزو: ۱۵ آگوست ۲۰۱۷</	

احتیاط‌های ویژه هنگام استفاده از مایعات بدن همیشه باید از اقدامات احتیاطی استاندارد استفاده شود (۱۳) در زمان کار با نمونه‌های ادرار و استخراج شده از ادرار، از دستکش‌های لاتکس یا نیتریل بدون پودر استفاده نمایید. همه کارها باید در زیر هود انجام شود، زیرا همه مواد شیمیایی محرک تنفسی بوده و برخی ممکن است اثرات مخدر ایجاد کنند. استنشاق مقادیر زیادی از متانول یا دی کلرومتان می‌تواند باعث بیهوشی و حتی مرگ شود. ۵ و ۲ هگزاندیون یک نوروتوکسین در سطوح مواجهه بالاست. متانول خطر آتش‌سوزی دارد و در صورت مصرف خوراکی باعث کوری و مرگ می‌شود. اسید هیدروکلریک یک ماده شیمیایی بسیار خورنده است که قادر به آسیب شدید بافتی است.	صحت محدوده مطالعه: ۲/۲ تا ۲۱۲ میلی گرم در لیتر تورش: ۰/۱۸۹- دقت کلی: ۰/۰۲۳۵ صحت: ۵/۶±%
کاربرد در نظارت و ارزیابی مواجهه کارگران با n-هگزان یا متیلان بوتیل کتون می‌توان از این روش استفاده نمود. این روش مقدار "کل" ۵ و ۲ هگزاندیون را اندازه‌گیری می‌کند، نه مقدار "آزاد" آن را. برای بحث بیشتر به بخش روش‌های دیگر مراجعه کنید.	
مداخله‌گرها ترکیبات دیگر به غیر از n-هگزان (برای مثال متیلان بوتیل کتون) می‌توانند، به ۵، ۲-هگزاندیون متابولیزه شوند. هیدرولیز اسیدی می‌تواند متابولیت‌های دیگر (مانند ۵، ۴-دی هیدروکسی-۲-هگزانون) را به ۵، ۲-هگزاندیون تبدیل کند و مقادیری بالاتر را نسبت به روش‌های غیرهیدرولیز ایجاد نماید [۶-۸]. مطالعات نشان داده‌اند که مواجهه همزمان با تولوئن و متیل اتیل کتون می‌تواند متابولیسم n-هگزان را مهار کند [۹]. سطح عمومی جمعیت ۵، ۲-هگزاندیون بر اساس سن و جنس متفاوت است اما به طور متوسط ۰/۴ میلی گرم در لیتر [۱۰] می‌باشد.	
روش‌های دیگر این روش بر اساس روش هیدرولیز اسید توسط Iwata et al (۹) و Fedtke و Bolt (۸) و Kawai و همکاران (۱۱) توضیح داده شده است. همانطور که توضیح داده شد، این روش از یک مرحله هیدرولیز اسید برای تبدیل برخی از متابولیت‌های میانی به ۵، ۲-هگزاندیون استفاده می‌کند؛ که مقدار "کل" ۵، ۲-هگزاندیون را اندازه‌گیری می‌کند. روش غیر هیدرولیز، که ۵، ۲ هگزاندیون "آزاد" را اندازه‌گیری می‌کند، در این کار مورد بررسی قرار نگرفته است. مقدار "آزاد" با شاخص مواجهه بیولوژیکی مرتبط است (۱). سایر مقادیر مواجهه با مقدار "کل" یافت شده، مرتبط هستند (۳ و ۲) و برخی دیگر هر دو روش را ارائه می‌دهند (۱۲). کاربران باید مزایا و محدودیت‌های هر رویکرد را هنگام انتخاب یک روش تشخیص دهند. اطلاعات بیشتر در این مورد را می‌توان در بخش ارزیابی روش و گزارش اطلاعات پشتیبان یافت (۵).	
تجهیزات ۱-بطری؛ در پیچ دار پلی اتیلن، ۱۲۵ میلی لیتر ۲-کروماتوگراف گازی، با آشکارساز یونیزاسیون شعله، سیستم اطلاعات و ستون ۳-ویال نمونه‌برداری؛ شیشه، ۲ میلی لیتری، درپوش‌های PTFE ۴-سرما ساز کیسه‌ای؛ یا یخ خشک ۵-پیپت؛ ۵، ۲، و ۱ میلی لیتر، پلاستیکی یا سرولوژیکی ۶-بنماری جوش ۷-سانتریفیوژ ۸-لوله‌های کشت؛ شیشه‌ای، ۱۳ در ۱۰۰ میلی متر با درپوش پیچی PTFE	مواد شیمیایی مصرفی ۱-ادرار کنترل، از کارگران بدون مواجهه جمع‌آوری شود. ۲-حلال ذخیره ۵، ۲-هگزاندیون: با رقیق کردن مقادیر مناسبی از آنالیت خالص در متانول تهیه شود. استانداردهای کاری را با رقیق کردن مقدار کمی از محلول موجود با ادرار ترکیبی تهیه کنید. ۳-محلول استخراج: ۵ میلی گرم از استاندارد داخلی (۲-متیل-۳-هپتانون) را در دی کلرومتان حل کنید. حجم کل را به ۱ لیتر برسانید. ۴-اسید کلریدریک (HCL)؛ غلیظ ۵-متانول ۶-دی کلرومتان

۷-هلیوم؛ تصفیه شده	۹-سرنگ؛ ۱۰ و ۱۰۰ میلی لیتر
۸-هیدروژن؛ از پیش تصفیه شده	۱۰-پیپت؛ شیشه
۹-هوا؛ فیلتر شده	۱۱-pH متر
	۱۲-همزن مغناطیسی
* به اقدامات احتیاطی ویژه مراجعه کنید.	
	۱۳-فلاسک‌های حجمی؛ شیشه‌ای، ۱ لیتری، ۱۰ میلی لیتری

آماده‌سازی کپسول‌های داخلی قبل از نمونه‌برداری

نمونه‌برداری

- ۱- نمونه کامل ادرار را در یک بطری پلی اتیلن ۱۲۵ میلی لیتری جمع‌آوری کنید. از هر کارگر ۲ نمونه ادرار جمع‌آوری کنید: یک نمونه در ابتدای هفته کاری و یک نمونه در پایان آخرین شیفت کاری
- ۲- ادرار کارگران بدون مواجهه که برای گروه کنترل استفاده می‌شود، جمع‌آوری کنید.
- ۳- درب هر بطری را محکم ببندید و در یخچال نگهداری کنید؛ یا در ظرفی با عایق بندی خوب منجمد نموده و حمل کنید. توجه: فرستنده‌های تجاری برای بسته‌های حاوی نمونه‌های بیولوژیکی و یخ خشک، الزامات برچسب‌گذاری خاصی دارند.

آماده‌سازی نمونه

- ۴- اجازه دهید نمونه ادرار به دمای اتاق برسد.
- توجه: در صورت تمایل، مقداری از ادرار را برای تعیین سطح کراتینین (گرم در لیتر ادرار) بردارید.
- ۵- با پیپت ۵ میلی لیتر ادرار را در یک محیط کشت ۱۰۰×۱۳ میلی متری یا ظرف مناسب دیگر بریزید.
- ۶- با استفاده از یک همزن مغناطیسی، HCl غلیظ را اضافه کنید تا pH ادرار در حد مطلوب باشد (محدوده ۰/۵ تا ۱).
- توجه: کنترل دقیق pH نمونه برای نتایج ثابت و قابل تکرار بسیار مهم است (۱۱).
- ۷- لوله را درپوش بگذارید و در بنماری در دمای ۱۰۰°C به مدت ۳۰ دقیقه حرارت دهید.
- ۸- از بنماری خارج کنید و اجازه دهید قبل از کلوخه شدن، کاملاً خنک شود.
- ۹- توسط پیپت، ۲ میلی لیتر از محلول استخراج را که حاوی استاندارد داخلی است، به داخل لوله بریزید.
- ۱۰- درپوش را ببندید و به مدت ۱ دقیقه به شدت تکان دهید. اجازه دهید فازها از هم جدا شوند. یک سانتریفیوژ برای کمک به جدا سازی توصیه می‌شود.
- ۱۱- بخشی از محلول استخراج (لایه پایین) را با استفاده از یک پیپت شیشه‌ای برداشته و آن را به یک ویال نمونه برداری شیشه‌ای ۲ میلی لیتری منتقل کنید. درپوش را بسته و آنالیز نمایید.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

- ۱۲- با حداقل شش استاندارد کاری که محدوده غلظت نمونه‌ها را پوشش می‌دهد، کالیبره کنید.
- ۱۳- هر استاندارد کاری را با رقیق کردن مقدار مشخصی از محلول استوک ۵،۲-هگزاندیون در ادرار انباشته و برای تولید ۵ میلی لیتر آماده کنید.
- ۱۴- با انتقال ۵ میلی لیتر ادرار جمع شده (همان ادرار ترکیبی که برای ایجاد استانداردهای کاری استفاده می‌شود) به داخل لوله کشت، حداقل یک نمونه ادرار شاهد (blank) تهیه کنید.
- ۱۵- حداقل دو سطح از نمونه کنترل کیفیت (QC) ۵،۲-هگزاندیون را در ادرار جمع شده آماده کنید، تا آنالیز شود. این سطوح باید تقریباً ۱۰ برابر حد کمی (LOQ) و ۲۰۰ برابر LOQ باشد، اما می‌توان آن‌ها را طوری تنظیم کرد که با سطوح پیش‌بینی شده نمونه‌ها مطابقت داشته باشد. نمونه‌های کنترل کیفیت باید با هر دسته آنالیز شوند، به طوری که ۱۰٪ از هر دسته نمونه را تشکیل دهند.
- ۱۶- ۵ میلی لیتر از هر استاندارد کاری و نمونه شاهد از ادرار را با همان روشی که برای نمونه‌های اصلی انجام می‌شود، آماده کنید (مرحله ۵ تا ۱۱).
- ۱۷- استانداردهای کاری، نمونه‌های ادرار جمع شده، نمونه‌های QC و نمونه‌های شاهد را با هم آنالیز کنید.

۱۸. مقادیر QC به طور معمول باید در $\pm 20\%$ از مقادیر مشخص شده باشند. در غیر این صورت، دسته خارج از گروه کنترل در نظر گرفته می‌شود، داده‌های آن دسته حذف می‌شوند و اقدامات اصلاحی قبل از آنالیز نمونه‌های بیشتر انجام می‌شود.

سنجش

۱۹- کروماتوگراف گازی را با توجه به توصیه‌های سازنده و شرایط ارائه شده تنظیم کنید. زمان نگهداری معمولی برای دو ترکیب تحت این شرایط $4/7$ دقیقه برای استاندارد داخلی و $10/5$ دقیقه برای ۲،۵-هگزاندیون است.

۲۰- هر یک از استانداردها، نمونه‌های QC، نمونه‌های اصلی و نمونه‌های شاهد را تزریق کنید.

۲۱- مساحت قله را اندازه‌گیری کنید. با تقسیم ناحیه پیک آنالیت بر ناحیه پیک استاندارد داخلی در همان کروماتوگرام، پاسخ آنالیت را متعادل کنید.

۲۲- یک نمودار کالیبراسیون، برای هر استاندارد کاری رسم کنید که در آن محور y پاسخ آنالیت نرمال شده (مساحت پیک آنالیت تقسیم بر سطح پیک استاندارد داخلی) و محور x بر حسب میلی گرم آنالیت در لیتر ادرار باشد. ساده‌ترین مدلی که داده‌ها را به اندازه کافی توصیف می‌کند، باید استفاده شود. اما می‌توان از یک مدل خطی (به احتمال زیاد $x/1$ وزن به دلیل دامنه منحنی کالیبراسیون) یا یک مدل درجه دوم در پردازش داده‌های تحلیلی استفاده کرد. منحنی استاندارد باید دارای ضریب تعیین (r^2) برابر یا بیشتر از 0.98 برای استفاده قابل قبول باشد. علاوه بر این، هنگامی که استاندارد دوباره به کالیبراسیون وصل می‌شود، مقدار باید در محدوده $\pm 20\%$ از حد انتظار باشد. هیدرولیز اسیدی می‌تواند مقادیر ۲،۵-هگزاندیون را در ادرار تشخیص دهد. قبل از رسم نمودار کالیبراسیون، پاسخ آنالیت نرمال شده ادرار در نمونه شاهد را از پاسخ آنالیت نرمال شده هر استاندارد کاری کم کنید.

محاسبات

۲۳- تعیین غلظت ۲،۵-هگزاندیون، بر حسب میلی گرم در لیتر، را از نمودار کالیبراسیون ایجاد شده تعیین کنید.

۲۴- در صورت تمایل، غلظت ۲،۵-هگزاندیون را بر حسب میلی گرم در گرم کراتینین در نمونه ادرار با تقسیم بر مقدار کراتینین (گرم کراتینین/لیتر ادرار) به دست آمده از مقدار کمی حذف شده، محاسبه نمایید.

نتایج قبل و بعد از مواجهه را مقایسه کنید. همچنین نتایج گروه "در معرض" را با گروه کنترل مقایسه کنید.

$$C = Cs/Cr$$

ارزیابی روش

این روش در محدوده‌های مشخص شده ارزیابی شده است. این محدوده‌ها از ۳ برابر LOQ تا ۳۰۰ برابر LOQ را نشان می‌دهند. ۷ بار تکرار در هر سطح مورد آنالیز قرار گرفت. میانگین بازیافت‌ها در سطوح مختلف از ۹۷٪ تا ۱۰۳٪ متغیر بود. حد تشخیص (LOD) و حد کمیت (LOQ) با تهیه و تکرار آنالیز یک سری از استانداردها با منحنی درجه دوم تعیین شد. LOD و LOQ بر اساس روش بورکارت (۱۴) برآورد شد. یک مطالعه طولانی مدت در ۱۰ برابر سطح LOQ انجام شد. نمونه‌های ادرار ادغام شده با آنالیت در دمای 4°C به مدت ۱، ۴، ۷، ۱۰، ۲۱ یا ۳۲ روز نگهداری شدند و سپس مورد آنالیز قرار گرفتند. همه بازیافت‌ها نزدیک به ۱۰۰٪ بود. نمونه‌های ادرار جمع‌آوری شده پس از ۷ روز در دمای اتاق پایدار بودند.

موضوع اندازه‌گیری «کل» (۲،۵-هگزاندیون تعیین شده پس از مرحله هیدرولیز) در مقابل «آزاد» (۲،۵-هگزاندیون تعیین شده بدون مرحله هیدرولیز) یک موضوع بحث برانگیز در بین سازمان‌های جهانی است، که دستورالعمل‌های نظارت زیستی را توسعه می‌دهند. همانطور که قبلاً گفته شد، این روش از مرحله هیدرولیز استفاده می‌کند و بدون آن ارزیابی نمی‌شود. بنابراین، مقدار "کل" را اندازه‌گیری می‌کند. NIOSH بحثی در مورد بهتر بودن هیچ کدام از روش‌ها ارائه نمی‌دهد، بلکه فقط می‌خواهد این روش را به عنوان یکی از راه‌های ارزیابی مواجهه ارائه دهد.

چند خلاصه کوتاه از این دو رویکرد:

* "مقدار کل" یک عدد بزرگتری را به ما می‌دهد که به حساسیت کمتری نسبت به روش دیگر نیاز دارد، اما این تنوع بالا عمدتاً از دو منبع حاصل می‌شود: تغییرپذیری در روش هیدرولیز (۱۱) و تولید ۲،۵-هگزاندیون از سایر متابولیت‌های موجود در ادرار انسان که غلظت آنها متفاوت است.

*رویکرد "مقدار آزاد" تعداد کمتری را ارائه می‌دهد، اما تمایل دارد برای مواجهه با n-هگزان و متیل ان بوتیل کتون خاص‌تر باشد، زیرا با سایر متابولیت‌های موجود در ادرار تداخلی ندارند، بنابراین حساسیت بیشتری لازم است اما سطوح پس زمینه به شدت کاهش میابد.

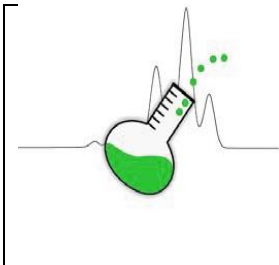
منابع:

1. AIHA [2014]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists, www.acgih.org.
2. Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area [2014]. List of MAK and BAT values 2014; Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace. DFG: Deutsche Forschungsgemeinschaft, <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527682027>.
3. SUVA (Swiss National Accident Insurance Fund) [2013]. Protection de la santé au poste de travail. Valeurs limites d'exposition aux postes de travail. 3rd Ed., <https://www.suva.ch/>
4. Sigma-Aldrich [2016]. 165131 ALDRICH, 2,5-Hexanedione, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/165131>
5. Downs CC, Perkins JB [2002]. Back-up data report for 2,5-hexanedione method development. DataChem Laboratories, Inc. under NIOSH contracts CDC-200-95-2955 and CDC-200-2001-08000.
6. Fedtke N, Bolt HM [1986]. Detection of 2,5-hexanedione in the urine of persons not exposed to nhexane. Int Arch Occup Environ Health 57: 143-148.
7. Fedtke N, Bolt HM [1987]. 4,5-Dihydroxy-2-hexanone: a new metabolite of n-hexane and of 2,5-hexanedione in rat urine. Biomed Environ Mass Spectrom 14:563-572.
8. Fedtke N, Bolt HM [1987]. The relevance of 4,5-dihydroxy-2-hexanone in the excretion kinetics of nhexane metabolites in rat and man. Arch Toxicol 61:131-137
9. Iwata M, Takeuchi Y, Hisanaga N, Ono Y [1983]. A study on biological monitoring of n-hexane exposure. Int Arch Occup Environ Health 51:253-260.
10. Tondel M, Murgia N, Persson B, Lindh J, Vrethem M, Fredrikson M [2011]. 2,5-Hexandione in the general population: environmental exposure or endogenous production? Epidemiology 22(1):S34- S35.
11. Kawai T, Mizunuma K, Yasugi T, Uchida Y, Ikeda M [1990]. The method of choice for the determination of 2,5-hexanedione as an indicator of occupational exposure to n-hexane. Int Arch Occup Environ Health 62:403-408.
12. JSOH [2016]. Recommendation of occupational exposure limits (2016-2017). The Japan Society for Occupational Safety and Health. Journal of Occupational Health 58(5):489-518.
13. CDC [2007]. 2007 Guidelines for isolation precautions: preventing transmission of infectious agents in healthcare settings, <http://www.cdc.gov/hicpac/2007IP/2007isolationprecautions.html>.
14. Burkart JA [1986]. General procedures for limit of detection calculations in the industrial hygiene chemistry laboratory. Appl Ind Hyg 1(3):153-155.

نویسنده روش:

Corey C. Downs and James B. Perkins, DataChem Laboratories, Inc., Salt Lake City, Utah under NIOSH Contracts CDC-200-95-2955 and CDC-200-2001-08000. Final editing by Dale A. Shoemaker, Ph.D., NIOSH/DART/CEMB.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

	استن و متیل اتیل کتون در ادرار ACETONE and METHYL ETHYL KETONE in urine		شماره روش: ۸۳۱۹ تاریخ انتشار: ۲۸ اکتبر ۲۰۱۴
CAS: 67-64-1 CAS: 78-93-3	RTECS: AL3150000 RTECS: EL6475000	فرمول شیمیایی و وزن مولکولی: ۱- استن: CH_3COCH_3 وزن = ۵۸/۰۸ مولکولی ۲- متیل اتیل کتون: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ وزن = ۷۲/۱۱ مولکولی	
اسامی مترادف: ۱- دی متیل کتون؛ ۲- پروپانون؛ پروپان کتون؛ دی متیل فرمالدئید؛ اتر پیرواستیک ۲- بوتانول؛ MEK؛ بوتانول متیل استون؛ بوتان-۲-ان؛ اکسوبوتان ویژگی ها: ۱- نقطه جوش $^{\circ}\text{C}$ ۵۶/۲، دانسیته ۰/۷۸۹ گرم بر میلی لیتر ۲- نقطه جوش $^{\circ}\text{C}$ ۷۹/۶، دانسیته ۰/۸۰۵ گرم بر میلی لیتر شاخص بیولوژیکی: مواجهه با؛ ۱- استون ۲- متیل اتیل کتون			
حدود مجاز OSHA & NIOSH *به علت اینکه اطلاعات در خصوص دستورالعمل ها و محدودیت های مواجهه، ممکن است در طول زمان تغییر کنند، NIOSH توصیه میکند به دستورالعمل ها به روش شده مراجعه گردد [۴-۱]			
سنجش روش سنجش: کروماتوگرافی گازی، آشکارساز یونیزاسیون شعله، فضای بالای سر ترکیبات آنالیت: استون و متیل اتیل کتون حجم تزریق: ۵۰۰ میکرولیتر یا زمان بندی شده (به بخش اندازه گیری مراجعه کنید) دمای تزریق: $^{\circ}\text{C}$ ۱۸۰ دمای دتکتور: $^{\circ}\text{C}$ ۲۵۰ دمای ستون: $^{\circ}\text{C}$ ۴۰ (۴ دقیقه)؛ $^{\circ}\text{C}$ ۴۰ تا ۶۰ @ ۳ درجه سانتی گراد در دقیقه؛ $^{\circ}\text{C}$ ۶۰ تا ۲۲۰ @ ۲۰ درجه سانتی گراد در دقیقه؛ $^{\circ}\text{C}$ ۲۲۰ (۲ دقیقه) گاز حامل: هلیوم، با فشار بالای ۱۵ psi ستون: مویرگی، سیلیس ذوب شده، ۶٪ سیانوپروپیل فنیل، ۹۴٪ دی متیل پلی سیلوکسان، ۷۵×۰/۵۳ میلی متر ID، ضخامت فیلم ۳ میکرومتر	نمونه برداری نمونه: دو نمونه ادرار (قبل و بعد از مواجهه) حجم نمونه: یک ویال ۲۰ میلی لیتری را پر کنید و فضای بالای سر کمتری را باقی بگذارید. روش جابه جایی نمونه: در یک ظرف عایق شده با کیسه ی سرد پایداری نمونه: حداقل ۳۰ روز در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴ [۵] نمونه های شاهد: در صورت امکان ادرار را از جمعیت مشابه کارگرانی که در معرض تماس قرار نگرفته اند، جمع آوری کنید، سپس بلافاصله در یخچال نگهداری نمایید.		

کالبراسیون: آنالیت در ادرار کنترل. ۲-پنتانون یا استاندارد داخلی مناسب دیگر حد تشخیص: ۱- ۰/۶ میلی گرم در لیتر در ادرار ترکیبی [۵] ۲- ۰/۶ میلی گرم در لیتر در ادرار ترکیبی [۵]	
احتیاط‌های ویژه هنگام کار با تمام مواد شیمیایی و فرآورده‌های ادرار از انسان از دستکش، روپوش آزمایشگاهی و عینک ایمنی استفاده کنید. پلاستیک، شیشه و کاغذ یکبار مصرف (نوک پیپت، دستکش و غیره) که در تماس با ادرار باشند، باید در یک ظرف مخصوص مواد خطرناک قرار داده شود. همیشه باید از اقدامات احتیاطی استاندارد هنگام استفاده از مایعات بدن استفاده شود [۱۵]. نمونه‌های گرفته شده از ادرار را با استفاده از دستکش مناسب کنترل کنید. استون و MEK مایعات بسیار قابل اشتعال هستند. تمام کارها باید در زیر هود انجام شود؛ زیرا هر دو ماده شیمیایی محرک تنفسی بوده و ممکن است در سطوح بالای مواجهه، سیستم عصبی مرکزی را تحت فشار قرار دهند.	صحت محدوده مطالعه: ۱- ۲/۱ تا ۶۰۶ میلی گرم در لیتر ۲- ۲/۲ تا ۶۱۷ میلی گرم در لیتر تورش: ۱- ۰/۴۴۴ ۲- ۰/۷۸۲ دقت کلی: ۱- ۰/۴۶۸ ۲- ۰/۵۰۷ صحت: ۱- ۱۱/۵ ± % ۲- ۱۵ ± % پایداری نمونه: ۱- ۱۰۱ ± % (روز ۳۰) [۵] ۲- ۱۰۵ ± % (روز ۳۰) [۵]
کاربرد این روش را می‌توان در آنالیز استون و متیل اتیل کتون در نمونه‌های ادرار استفاده کرد. این ترکیبات ممکن است در ادرار افرادی که در معرض استون و متیل اتیل کتون قرار دارند یافت شوند [۶-۷].	
مداخله‌گرها استون متابولیت ۲-پروپانول است. MEK متابولیت ۲-بوتانول است. مواجهه با ۲-پروپانول یا ۲-بوتانول ممکن است به ترتیب منجر به افزایش دفع استون یا MEK شود [۸-۹]. دیابت و روزه‌داری همچنین باعث افزایش حجم ادراری می‌شوند [۱۰]. اتانول متابولیسم MEK را کاهش می‌دهد و در نتیجه غلظت MEK را در ادرار افزایش می‌دهد [۱۱]. نشان داده شده است که تفاوت‌های جنسیتی و استفاده از داروهای ضد بارداری هورمونی بر متابولیسم و دفع MEK تأثیر می‌گذارد [۱۲].	
روش‌های دیگر چندین روش تجاری وجود دارد که با روش قرائت مستقیم برای شناسایی کتون‌های موجود در ادرار به صورت غیراختصاصی استفاده می‌شود. این روش‌ها اغلب در بیمارستان‌ها یا بیماران دیابتی استفاده می‌شوند. Deutsche Forschungsgemeinschaft (بنیاد تحقیقات آلمانی DFG) روشی را برای انواع الکل‌ها و کتون‌ها در ادرار و خون منتشر کرده است [۱۳].	
تجهیزات ۱. بطری؛ درپوش پیچی پلی اتیلن، ۱۲۵ میلی لیتر	مواد شیمیایی مصرفی ۱. ادرار کنترل؛ جمع آوری شده از کارگرانی که مواجهه نبودند.

۲. ویال برای تجزیه مواد آلی فرار؛ ۲۰ میلی لیتر، درپوش کهربایی، پلی تترا فلوئورواتیلن ۳. کروماتوگراف گازی؛ یونیزاسیون شعله آشکارساز (FID) ۴. نمونه برداری خودکار Headspace ۵. کیسه ی خنک کننده ۶. پیپت؛ ۱۰ میلی لیتر، پلاستیکی یا سرولوژیکی ۷. ویال فضای بالای سر؛ ۲۰ میلی لیتر، سپتوم PTFE/Butyl، درپوش چین دار آلومینیومی ۸. سرنگ های میکرولیتری؛ ۱۰ میکرولیتر، ۱۰۰ میکرولیتر، ۱ میلی لیتر ۹. فلاسک حجمی ۱۰ میلی لیتری	۲. استون ($\leq 99\%$) و MEK ($\geq 99\%$)؛ با رقیق کردن مقادیر مناسب از آنالیت خالص در آب تهیه کنید. * ۷۵۰ میکرولیتر در ۱۰ میلی لیتر ~ ۶۰ میلی گرم در میلی لیتر از هر یک می دهد. هنگام محاسبه غلظت دقیق، حتماً از چگالی و درصد خلوص استفاده کنید [۵]. ۳. محلول استاندارد داخلی؛ ۸۰ میلی گرم ۲-پنتانول ($\leq 99\%$) را در آب رقیق کنید تا ۱ لیتر (۸۰ میلی گرم در لیتر) محلول بدست آید. یا می توان ۱۰۰ میکرولیتر را به ۱ لیتر اضافه کرد که تقریباً همان غلظت را دارد. ۴. آب؛ ASTM نوع II ۱۴ ۵. هلیوم؛ خالص شده ۶. هیدروژن؛ از پیش خالص شده ۷. هوا؛ فیلتر شده، از پیش تصفیه شده
---	---

آماده سازی کپسول داخلی قبل از نمونه برداری

نمونه برداری

۱. ادرار را در یک بطری پلی اتیلن ۱۲۵ میلی لیتری، یا ظرف مناسب دیگر جمع آوری کنید. حداقل ۲ نمونه ادرار از هر کارگر جمع آوری کنید. یک نمونه قبل از مواجهه و یک نمونه بعد از مواجهه جمع آوری کنید.
- توجه: مهم است که نمونه ها در یک مکان تمیز، دور از منبع یا منابع تماس و تحت شرایط بهداشتی (پس از شستن دست ها) جمع آوری شوند تا از آلودگی نمونه های ادرار جلوگیری گردد.
۲. برای هر نمونه، بلافاصله از بطری ۱۲۵ میلی لیتری پلی اتیلن استفاده نمایید. نمونه ادرار کافی برای پر کردن یک ویال کهربایی ۲۰ میلی لیتری، به طوری که حداقل فضای بالای سری را داشته باشد کافی است. درب ظروف را محکم ببندید. هنگامی که ویال معکوس است، هیچ حباب هوایی نباید وجود داشته باشد. پس از جمع آوری نمونه را در یخچال قرار دهید.
۳. ادرار کارگرانی که در معرض تماس قرار نگرفته اند، را جمع آوری کنید تا برای کنترل استفاده نمایید. نمونه ها را پس از جمع آوری در یخچال قرار دهید.
۴. ویال ها و نمونه های ادراری کنترل شده را در یک ظرف یخچال دار و عایق بندی شده ارسال کنید.

آماده سازی نمونه

۵. اجازه دهید ادرار به دمای اتاق برسد.
۶. ۱۰ میلی لیتر ادرار را از ویال به یک ویال ۲۰ میلی لیتری انتقال دهید.
۷. ۰/۵ میلی لیتر از محلول استاندارد داخلی به آن اضافه کنید.
۸. درب ویال را بلافاصله محکم ببندید.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۹. با حداقل ۶ استاندارد کاری که محدوده غلظت روش (۲ تا ۶۰۰ میلی گرم در لیتر) را پوشش می دهد، کالیبراسیون را انجام دهید.
- توجه: اگر محدوده غلظت نمونه ها مشخص باشد (یا مورد انتظار باشد)، محدوده منحنی کالیبراسیون را می توان بر این اساس تنظیم نمود.
- الف) با پیپت کردن ۱ میلی لیتر از محلول استوک غلیظ شده، در یک فلاسک حجمی ۱۰ میلی لیتری، و پر کردن آن با ادرار ترکیبی، محلول استوک رقیق شده تهیه نمایید.
- ب) هر استاندارد کاری را با رقیق کردن مقدار مشخصی از محلول استوک رقیق تهیه شده در مرحله ۹، برای تولید ۱۰ میلی لیتر نمونه آماده کنید.
- نکته: در صورت تمایل می توان یک محلول ذخیره رقیق تر از ادرار تهیه کرد.

ج) با انتقال ۱۰ میلی لیتر ادرار ترکیبی (همان ادرار تلفیقی که برای ایجاد استانداردهای کاری استفاده می شود) به یک ویال، حداقل یک نمونه ادرار شاهد تهیه کنید.

د) ۱۰ میلی لیتر از هر استاندارد کاری و هر ادرار تلفیقی شاهد را با استفاده از روشی مشابه، برای نمونه ها آماده کنید (مرحله ۵ تا ۸).

ه) استانداردهای کاری، نمونه های ادرار جمع شده و نمونه های شاهد را با هم آنالیز کنید. شکل ۱ و ۲ کروماتوگرام های نمونه های ادرار شاهد و اصلی را نشان می دهد.

و) یک نمودار کالیبراسیون، برای هر استاندارد کاری، براساس پاسخ آنالیت نرمال شده (مساحت پیک آنالیت تقسیم بر سطح پیک استاندارد داخلی در همان کروماتوگرام) بر روی محور Y در مقابل میکروگرم آنالیت در میلی لیتر ادرار تهیه کنید. برای محور X ساده ترین مدلی که داده ها را به اندازه کافی توصیف می کند باید استفاده شود، اما می توان از یک مدل خطی (به احتمال زیاد به دلیل گستره منحنی کالیبراسیون با وزن $1/x$) یا یک مدل درجه دوم در پردازش داده های تحلیلی استفاده کرد. از آنجایی که بدن انسان می تواند هم استون و هم متیل اتیل کتون تولید کند، ممکن است این ترکیبات در ادرار جمع شده، شناسایی گردند. قبل از رسم نمودار کالیبراسیون، پاسخ آنالیت نرمال شده از ادرار شاهد را از پاسخ آنالیت نرمال شده در استاندارد کاری کم کنید. ضریب تعیین (R^2) مساوی یا بزرگتر از ۰/۹۸ قابل استفاده می باشد.

هنگامی که هر استاندارد دوباره با معادله کالیبراسیون جایگزین شود، مقدار باید در محدوده $\pm 20\%$ از حد انتظار باشد.

۱۰. حداقل دو سطح نمونه کنترل کیفیت را با اسپایک کردن هر دو آنالیت در ادرار آماده کنید. این سطوح باید تقریباً ۱۰ برابر حد کمیت (LOQ) و ۲۰۰ برابر LOQ باشند، اما می توان آن ها را طوری تنظیم کرد که با سطوح پیش بینی شده نمونه سازگارتر باشند. نمونه های بدون علامت برای تهیه نمونه های QC، باید برای تعیین مقدار در نمونه های شاهد و سطح هدف واقعی آنالیز شوند. نمونه های QC باید به گونه ای آنالیز شوند که 10% از نمونه را تشکیل دهند.

۱۱. مقادیر QC به طور معمول باید در محدوده $\pm 20\%$ از مقادیر مشخص شده باشد. در غیر این صورت، آن مجموعه از نمونه، خارج از کنترل در نظر گرفته می شود، و بایستی دور ریخته شوند. اقدامات اصلاحی باید قبل از آنالیز نمونه های بیشتر انجام شود.

سنجش

۱۲. کروماتوگراف گازی را با توجه به توصیه های سازنده و شرایط ارائه شده، تنظیم کنید.

۱۳. نمونه بردار headspace را بر اساس توصیه های سازنده و شرایط زیر تنظیم نمایید: (توجه: ممکن است با توجه به شرایط، انواع مختلف نمونه بردار headspace مورد نیاز داشته باشد که برخی از این موارد ممکن است در اینجا اعمال نشوند)

آ) شرایط پیشنهادی برای یک نوع فشار متعادل سیستم headspace:

دمای انتقال: 129°C برداشت: ۰/۲ دقیقه

زمان ترموستات: ۳۰ دقیقه دمای سوزن: 120°C

زمان چرخه GC: ۲۸ دقیقه دمای نمونه: 80°C

فشار: ۱ دقیقه تزریق: ۰/۰۸ دقیقه

ب) شرایط پیشنهادی برای سیستم سرنگ تزریقی:

دمای نهفتگی: 95°C حجم تزریق: ۵۰۰ میکرولیتر

زمان نهفتگی: ۱۵ دقیقه سرعت پر کردن: ۱۲۰ $\mu\text{L}/\text{sec}$

تاخیر: ۵ ثانیه زمان اجرا: ۲۶ دقیقه

سرعت هم زدن: ۲۵۰ دور در دقیقه سرعت تزریق: ۳۰۰ $\mu\text{L}/\text{sec}$

دمای سرنگ: 95°C تاخیر: ۵۰۰ میلی ثانیه

۱۴. مساحت قله را اندازه گیری کنید. پاسخ آنالیت را با تقسیم ناحیه پیک آنالیت بر ناحیه پیک استاندارد داخلی در همان کروماتوگرام برای هر استاندارد کاری بدست آورده، نمونه اصلی و شاهد را اندازه گیری کنید.

محاسبات

۱۵. هر دو غلظت استون و MEK (mg/L) را در نمونه ادرار، از نمودار کالیبراسیون تهیه شده در مرحله ۹ (و) تعیین کنید.

ارزیابی روش

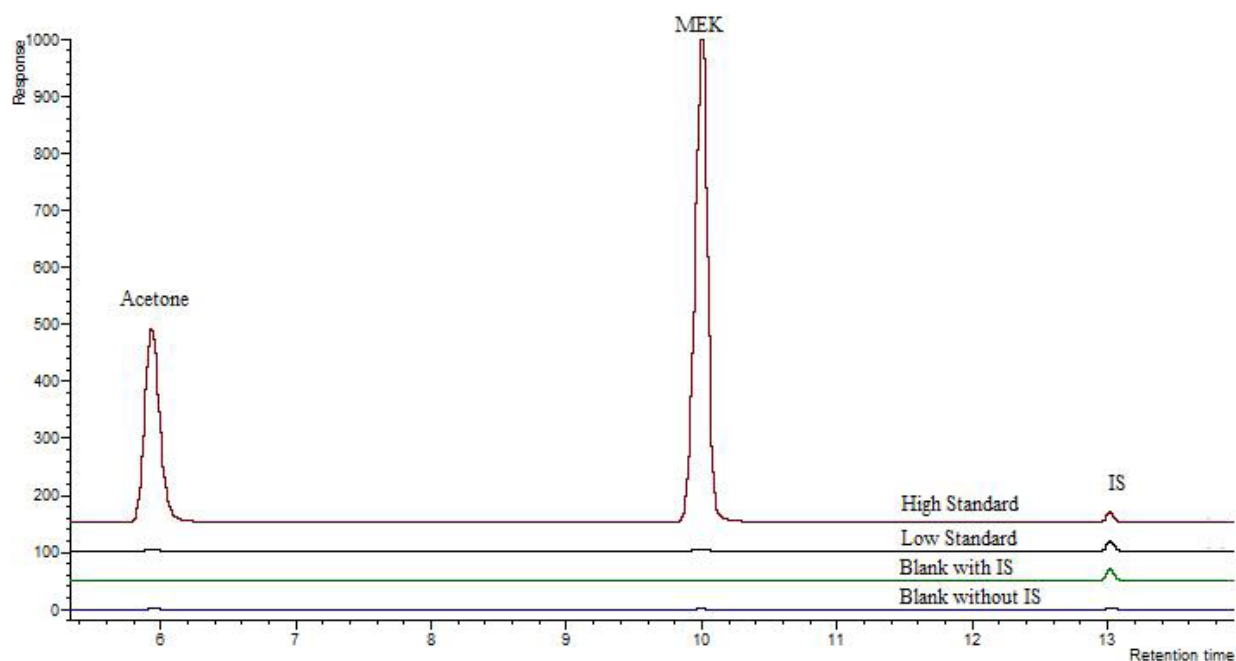
این روش در محدوده دو آنالیت مشخص شده، ارزیابی شده است. این محدوده‌ها از ۱ برابر LOQ تا ۳۰۰ برابر آن را نشان می‌دهند. ۶ تا ۷ بار نمونه‌ها را آنالیزها را تکرار کنید. میانگین بازیابی در سطوح مختلف از ۹۴٪ تا ۱۰۶٪ برای استون و ۸۵٪ تا ۹۸٪ برای MEK متغیر بود. LOD و LOQ با تهیه و آنالیز یک سری از استانداردها، به صورت تکراری، با داده‌های پردازش شده در منحنی درجه دوم تعیین شد. LOD و LOQ بر اساس روش بورکارت [۱۶] برآورد شده است. یک مطالعه طولانی مدت در سطح ۱۰ برابر LOQ انجام گرفت. نمونه‌های ادرار جمع‌آوری شده با آنالیت‌ها در دمای ۴°C به مدت ۱، ۴، ۷، ۱۰، ۲۱ یا ۳۰ روز نگهداری شدند و سپس مورد آنالیز قرار گرفتند. همه بازیافت‌ها نزدیک به ۱۰۰٪ بود. هنگامی که در دمای اتاق ذخیره می‌شد، کاهش قابل توجهی در بازیافت آنالیت پس از ۷ روز مشاهده شد [۵].

منابع:

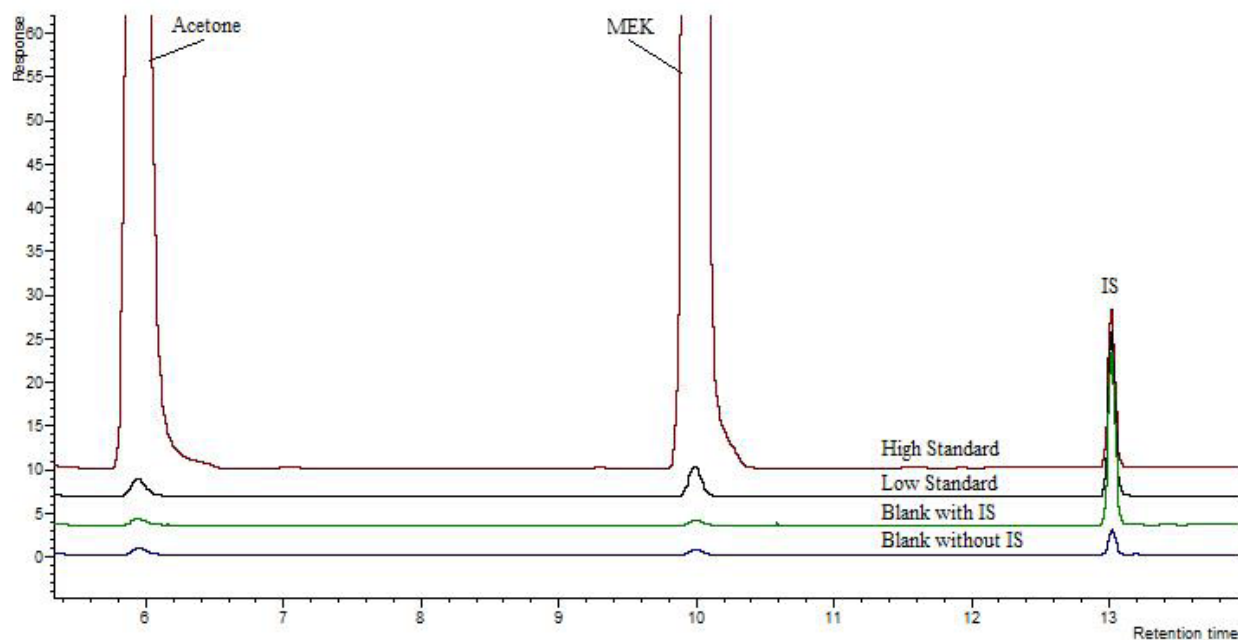
1. ACGIH [2013]. TLVs® and BEIs® based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. www.acgih.org [Date accessed: August 2014.]
2. Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area [2013]. List of MAK and BAT values 2013; Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace. DFG: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. www.dfg.de/en/dfg_profile/publications/senate_commissions/index.html#micro7535782 [Date accessed: August 2014.]
3. SUVA (Swiss National Accident Insurance Fund) [2013]. Protection de la santé au poste de travail. Valeurs limites d'exposition aux postes de travail. <https://www.suva.ch/> [Date accessed: August 2014.]
4. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). <https://www.dguv.de/ifa/index-2.jsp> [Date accessed: August 2014.]
5. Downs CC, Perkins JB [2002]. Back-up data report for acetone and methyl ethyl ketone method development. DataChem Laboratories, Inc. under NIOSH contracts CDC-200-95-2955 and CDC-200-2001-08000.
6. Pezzagno G, Imbriani M, Ghittori S, Capodaglio E, Huang J [1986]. Urinary elimination of acetone in experimental and occupational exposure. Scand J Work Environ Health 12:603-608.
7. Perbellini L, Brugnone F, Mozzo P, Cocheo V, Caretta D [1984]. Methyl ethyl ketone exposure in industrial workers. Uptake and kinetics. Int Arch Occup Environ Health 54:73-81.
8. Kawai T, Yasugi T, Horiguchi S, Uchida Y, Iwami O, Iguchi H, Inoue O, Watanabe T, Nakatsuka H, Ikeda M [1990]. Biological monitoring of occupational exposure to isopropyl alcohol vapor by urinalysis for acetone. Int Arch Occup Environ Health 62:409-413.
9. Williams RT [1950]. Detoxication mechanisms: the metabolism and detoxication of drugs, toxic substances and other organic compounds. Chapman & Hall Ltd., London p. 66.
10. Bales JR, Bell JD, Nicholson JK, Sadler PJ [1986]. HNMR Studies of urine during fasting: excretion of ketone bodies and acetylcarnitine. Magn Reson Med 3:849-856.
11. Liira J, Riihimäki V, Engstrom K [1990]. Effects of ethanol on the kinetics of inhaled methyl ethyl ketone in man. Br J Ind Med 47:325-330.
12. Tomicic C, Berode M, Oppliger A, Castella V, Leyvraz F, Praz-Christinaz S-M, Danuser B [2011]. Sex differences in urinary levels of several biological indicators of exposure: A human volunteer study. Toxicol Lett 202:218-225.
13. Angerer J, Gündel J [2012]. Alcohols and Ketones [Biomonitoring Methods, 1996]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. pp. 1-33.
14. ASTM [2011]. ASTM Standard D1193, Standard specification for reagent water. ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI 10.1520/D1193-06R11.
15. CDC [2007]. 2007 Guidelines for isolation precautions: Preventing transmission of infectious agents in healthcare settings. <http://www.cdc.gov/hicpac/2007IP/2007isolationprecautions.html>. [Date accessed: April 2013.]

Corey C. Downs and James B. Perkins, DataChem Laboratories, Inc., Salt Lake City.....

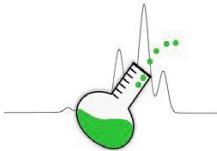
نویسنده روش:



شکل ۱- کروماتوگرام های یک استاندارد از نمونه ادرار، نمونه شاهد با و بدون استاندارد داخلی در مقیاس کامل



شکل ۲- کروماتوگرام‌های یک استاندارد از نمونه ادرار، نمونه شاهد با و بدون استاندارد داخلی در مقیاس کاهش یافته

	شماره روش: ۸۳۲۰ تاریخ ایزو: ۱۰ ژانویه ۲۰۱۹
تری کلرید بوتیلین در ادرار BUTYLtin TRICHLORIDE in Urine	
CAS: 1118-46-3	RTECS: WH6780000
فرمول شیمیایی: C₄H₉Cl₃Sn وزن مولکولی: ۲۸۲/۱۸	
اسامی مترادف: بوتیل تری کلروتین، بوتیل تری کلروستانن، تری کلرید مونوبوتیل قلع (MBTC) ویژگی‌ها: مایع بی‌رنگ، نقطه ذوب ۶۳°C -، نقطه جوش ۹۳°C در ۱۰ میلیمتر جیوه، چگالی ۱/۶۹۳- گرم بر میلی لیتر در ۲۵°C، فشار بخار ۰/۰۸۳ میلیمتر جیوه در ۲۰°C [۴]. نوع ارزیابی: کامل	
حدود مجاز OSHA: ندارد	

* از آنجایی که محدودیت‌ها و دستورالعمل‌های مواجهه ممکن است در طول زمان تغییر کنند، NIOSH مراجع [۱-۳] جدید را برای می‌کند.

سنجش	نمونه‌برداری
روش سنجش: کروماتوگرافی گازی/پایش یونی با طیف‌سنجی جرمی ترکیبات آنالیت: مشتق تری کلرید بوتیلنتین: بوتیل تری اتیل قلع استخراج: مایع-مایع مشتق گیری: واکنش گرینارد با اتیل منیزیم بروماید حجم تزریق: ۲ میکرولیتر دمای تزریق: ۲۳۰°C بدون شکاف به مدت ۰/۷۵ دقیقه دمای آشکارساز: ۲۸۵°C دمای آوون: ۷۵°C (۱ دقیقه)؛ ۷۵°C تا ۲۲۵ در ۱۲ در جه سانتیگراد در دقیقه؛ ۵ دقیقه نگه دارید. متغیرهای آشکارساز: * SIM IONS: (m/z) ۱۷۸/۹ و ۲۳۴/۹ * زمان ماندن: ۲۰۰ میلی‌ثانیه در هر m/z گاز حامل: هلیوم ۱/۳ میلی لیتر در دقیقه ستون: مویرگی، سیلیس ذوب شده، پلیمر فنیل آریلن؛ تقریباً معادل (۵٪ فنیل) - متیل پلی سیلوکسان (۳۰ × ۰/۵) کالیبراسیون: غلظت‌های شناخته شده از ادرار جمع شده حد تشخیص: ۰/۰۱ میکروگرم در ۵ میلی‌لیتر نمونه [۶]	نمونه: نمونه‌های ادرار نقطه‌ای (قبل و بعد از مواجهه در پایان شیفت یا پایان هفته کاری) [۵] حجم نمونه: حداقل ۱۵ میلی لیتر پایداری نمونه: حداقل ۳۰۰ روز در دمای ۲۰°C- [۶] ماده نگهدارنده: ندارد حمل و نقل: ادرار منجمد
احتیاط‌های ویژه	صحت
هنگام کار با تمام مواد شیمیایی و ادرار انسان از دستکش، روپوش آزمایشگاهی و عینک ایمنی استفاده کنید. پلاستیک، شیشه و کاغذ یکبار مصرف (نوک پپیت، دستکش و غیره) که با ادرار تماس دارند، باید در کیسه‌ای قرار داده شوند. هنگام کار با مایعات بدن همیشه باید از اقدامات احتیاطی استاندارد استفاده کرد [۸]. نمونه‌های ادرار و ترکیبات ادرار را با استفاده از دستکش مناسب کنترل کنید. تمام کارها باید در زیر هود انجام شود.	محدوده مطالعه: ۰/۱۲ تا ۵۸ میکروگرم در ۵ میلی لیتر نمونه تورش: ۰/۰۶۳ دقت کلی: ۰/۰۴۱ صحت: ±۰/۱۳
کاربرد	
از این روش می‌توان برای تعیین تری کلرید بوتیلنتین در نمونه‌های ادرار استفاده کرد. همچنین ممکن است برای سایر ترکیبات کلرید بوتیلنتین مفید باشد. برای اطلاعات بیشتر به بخش ارزیابی روش مراجعه کنید.	
مداخله‌گرها	
به دلیل جداسازی و قابلیت‌های انتخابی انبوه GC/MS، پیش‌بینی نمی‌شود که تداخل، بر آنالیز تأثیر داشته باشد.	
روش‌های دیگر	
تجهیزات	مواد شیمیایی مصرفی

۱. لوله‌های سانتریفیوژ؛ ۱۵ میلی لیتر پلی پروپیلن با درپوش پیچی ۲. سانتریفیوژ؛ قادر به حداقل ۲۴۰۰ دور در دقیقه ۳. پیپت؛ پاستور، ۱۴/۶ سانتی متر (۵^۳/_۴ اینچ) ۴. لوله‌های کشت؛ شیشه‌ای، ۸ میلی لیتر (۱۳ میلی متر در ۱۰۰ میلی متر)، رویه پیچی با درپوش‌های PTFE ۵. GC-MS قادر به ارزیابی یون انتخاب شده، ستون، نمونه‌برداری خودکار و سیستم جمع آوری داده‌ها ۶. سرنگ‌های میکرولیتری ۷. فلاسک‌های حجمی، شیشه‌ای، ۵ میلی لیتری ۸. پیپت؛ قابل تنظیم از ۱-۵ میلی لیتر ۹. میکسر چرخان ۱۰. لیوان مخصوص لوله‌های سانتریفیوژ، تقریباً ۲۰ دور در دقیقه ۱۱. بطری‌های پلی اتیلن ۳۰ یا ۱۲۵ میلی لیتری ۱۲. پشم شیشه	۱. تری کلرید بوتیلن؛ درصد خلوص ≤ 95 ۲. اتیل منیزیم بروماید؛ محلول ۱ مولار در تتراهیدروفوران ۳. هلیوم؛ UHP یا درجه ۵ (۹۹,۹۹۹٪) یا بالاتر ۴. اسید سولفوریک ۱ مولار؛ با رقیق کردن ۵/۶ میلی لیتر اسید غلیظ با ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه ۵. بافر اسید سیتریک/سدیم سیترات (pH ۲,۳)؛ ۲۰/۵۵۴ گرم مونوهیدرات اسید سیتریک و ۰/۶۵۲ گرم سیترات سدیم دی هیدرات را در ۱ لیتر آب دیونیزه حل کنید. ۶. تولوئن ۷. محلول استخراج تروپولون؛ ۰/۱٪ در تولوئن؛ ۱۰۰ میلی گرم تروپولون (۲ هیدروکسی ۲,۴,۶ سیکلوپنتاترینون) در ۱۰۰ میلی لیتر تولوئن حل کنید. ۸. آلومینا؛ اسیدی، مش ۸۰-۲۰۰ ۹. سولفات سدیم؛ دانه‌ای، بی آب *به اقدامات احتیاطی ویژه مراجعه کنید.
آماده سازی کپسول‌های داخلی قبل از نمونه برداری	
نمونه برداری ۱. ادرار را در یک بطری پلی اتیلنی ۳۰ یا ۱۲۵ میلی لیتر، یا ظرف مناسب دیگر جمع آوری کنید. توجه: ۲ نمونه ادرار برای هر کارگر جمع آوری کنید، یکی قبل از مواجهه و دیگری بعد از مواجهه. در ارزیابی خطر بهداشتی که NIOSH انجام داد، تفاوت معنی داری بین پایان نوبت کاری و پایان هفته کاری پیدا نشد [۵]. همچنین، ادرار افراد بدون مواجهه را برای استفاده به عنوان ماتریس نمونه استاندارد و کنترل کیفیت جمع آوری کنید. ۲. ادرار را منجمد نموده (۲۰- درجه سانتیگراد یا کمتر) و منجمد شده را در یک ظرف عایق حمل نمایید.	
آماده سازی نمونه ۳. اجازه دهید ادرار به دمای اتاق برسد و کاملاً مخلوط شود. ۴. ۵ میلی لیتر از نمونه ادرار را با استفاده از پیپت در یک لوله سانتریفیوژ پلی پروپیلن ۱۵ میلی لیتری قرار دهید. ۵. به نمونه ادرار اضافه کنید: الف. ۳ میلی لیتر بافر اسید سیتریک/سیترات سدیم با pH برابر ۲/۳ تهیه نمایید. ب. حدود ۳۵۰ میلی گرم سولفات سدیم بدون آب (برای تجزیه امولسیون‌ها) تهیه کنید. ج. ۱/۵ میلی لیتر تروپولون ۰/۱٪ در محلول تولوئن آماده کنید. ۶. درپوش را ببندید و به مدت یک ساعت با سرعت ۲۰ دور در دقیقه بچرخانید. ۷. حداقل ۱۰ دقیقه در ۲۴۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ کنید (۱۰۵۰ G). ۸. لایه تولوئن بالایی را با استفاده از پیپت پاستور به یک لوله کشت شیشه‌ای ۸ میلی لیتری با درپوش PTFE منتقل کنید. ۹. مراحل فوق را تکرار کنید و با نمونه‌ها ترکیب نمایید. ۱۰. حدود ۳۵۰ میلی گرم سولفات سدیم بی آب را با نمونه‌ها ترکیب کنید. ۱۱. نمونه خشک شده را از مرحله ۱۰ به یک لوله کشت شیشه‌ای ۸ میلی لیتری دوم با درپوش PTFE بریزید.	

۱۲. باقیمانده سولفات سدیم را در لوله اول ۲ بار با مقدار کمی از (~ 300 میکرولیتر) تولوئن بشویید و سپس با نمونه خشک شده در لوله دوم ترکیب کنید.
۱۳. ۲۵۰ میکرولیتر از محلول اتیل منیزیم بروماید را به آن اضافه کرده و مخلوط کنید. اجازه دهید مخلوط به مدت ۱۵-۲۰ دقیقه واکنش نشان دهد.
۱۴. ۱ میلی لیتر اسید سولفوریک ۱ مولار (برای واکنش با برومید تیل منیزیم باقیمانده) اضافه کنید و لوله را برای تقریباً ۳۰ ثانیه ورتکس کنید.
۱۵. ترکیب را به موارد زیر اضافه کنید؛ (۱) پلاگین پشم شیشه، (۲) آلومینا، اسیدی (یک ستون پاک کننده را در یک پیپت یا ستور یکبار مصرف ۱۴/۶ سانتی متری آماده کنید، به اندازه کافی برای تشکیل یک ستون تقریباً ۱ سانتی متر باشد) و (۳) حدود ۱۰۰ میلی گرم سولفات سدیم بی آب.
۱۶. پس از جدا شدن لایه‌ها، لایه تولوئن بالایی را از طریق این ستون پاک کننده شستشو دهید.
۱۷. محلول شستشو را در یک فلاسک حجمی ۵ میلی لیتری جمع آوری کنید.
۱۸. لوله را با محلول اسید سولفوریک چندین بار (حداقل ۲ بار) با مقادیر کم (~ 300 میکرولیتر) تولوئن بشویید و شستشوها را از طریق ستون تمیز کننده، شستشو دهید.
۱۹. نمونه باقیمانده از ستون را با افزودن مقادیر کمتر (300 میکرولیتر، حداقل دو بار) تولوئن به بالای ستون بشویید.
۲۰. حجم نهایی را در صورت نیاز با تولوئن به ۵ میلی لیتر تنظیم کنید.
۲۱. مقدار کمی از نمونه را برای آنالیز به ویال GC منتقل کنید.

کالیبراسیون و کنترل کیفی

۲۲. با حداقل ۶ استاندارد کاری که محدوده غلظت مورد انتظار نمونه‌ها را پوشش می‌دهد، کالیبراسیون را انجام دهید. محدوده غلظت استاندارد کاری پیشنهادی 0.07 تا 150 میکروگرم در ۵ میلی لیتر است [۶].
- آ. هر استاندارد کاری را با ریختن مقدار مشخصی از محلول استوک تری کلرید بوتیلتن در ادرار، به اندازه کافی برای تولید ۵ میلی لیتر آماده سازید.
- ب. با انتقال ۵ میلی لیتر ادرار مایع شده (همان ادرار ترکیبی که برای ایجاد استانداردهای کاری استفاده می‌شود) به داخل لوله کشت حداقل یک نمونه ادرار شاهد تهیه کنید.
- ج. نمونه‌های کنترل کیفیت (QC) را با ریختن مقادیر مشخصی از محلول استوک تری کلرید بوتیلتن تهیه شده، به طور جداگانه در ادرار (همان ادرار ترکیبی که برای ایجاد استانداردهای کاری استفاده می‌شود) آماده کنید. توصیه می‌شود که ۲ سطح QC آماده شود. سطح پایین تر در ۳-۵ برابر حد کمیت (LOQ) و سطح بالاتر نزدیک به انتهای بالای منحنی کالیبراسیون.
- نمونه‌های QC را به اندازه‌ای آنالیز کنید که بیش از ۵٪ از مجموعه نمونه باشد. مقادیر QC به طور معمول باید در $\pm 20\%$ از مقادیر مشخص شده باشد. در غیر این صورت، نمونه صحیح نبوده و داده‌ها باید حذف شوند. اقدامات اصلاحی قبل از آنالیز نمونه‌ها باید انجام شود.
۲۳. هر نمونه استاندارد کاری، شاهد و QC را با استفاده از روش مشابه نمونه‌های اصلی (مرحله ۳ تا ۲۱) پردازش کنید.
۲۴. منحنی‌های کالیبراسیون را با رسم مساحت پیک (یا ارتفاع پیک، اگرچه مساحت توصیه می‌شود) برای استانداردهای محور Y در مقابل غلظت آنالیت بر روی محور X آماده کنید. منحنی استاندارد باید دارای ضریب تعیین (R^2) برابر یا بیشتر از 0.98 باشد تا برای استفاده قابل قبول تلقی گردد.
- علاوه بر این، هنگامی که هر استاندارد دوباره به معادله کالیبراسیون متصل می‌شود، مقدار باید در محدوده $\pm 20\%$ از مقدار مورد انتظار باشد.

سنجش

۲۵. کروماتوگراف گازی را طبق توصیه‌های سازنده و شرایطی که در صفحه اول روش داده شده است، تنظیم کنید. با شرایط کروماتوگرافی مشخص شده در صفحه ۱ روش. زمان ماند تری کلرید بوتیلتن (butyltriethyltin) $7/3$ دقیقه بود. کروماتوگرام نمونه در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲۶. طیف سنج جرمی را بر اساس توصیه‌های سازنده و شرایط ارائه شده در روش تنظیم کنید. در کتابخانه طیف سنج جرمی، بوتیل تری اتیل قلع را می‌توان در گزارش داده‌های پشتیبان یافت [۶]. فراوان ترین جرم ایزوتوپی این ترکیب ۲۶۴ است. یون‌های آنها -۸۵M و -۲۹M هستند.

۲۷. نمونه اصلی، استاندارد کاری، نمونه شاهد و QC را تزریق کنید.

۲۸. مساحت قله یا ارتفاع پیک را در هر کروماتوگرام اندازه‌گیری نمایید.

توجه: اگر سطح یا ارتفاع پیک نمونه، بیشتر از بالاترین قله استاندارد باشد، نمونه استخراج شده را با تولوئن رقیق کرده و مجدداً آنالیز نمایید. ضریب رقت مناسب را در محاسبات اعمال کنید.

محاسبات

۲۹. جرم آنالیت را بر حسب میکروگرم در هر نمونه ۵ میلی لیتری با استفاده از منحنی کالیبراسیون تهیه شده، تعیین کنید. در صورت نیاز ضریب رقت را اعمال کنید.

توجه: اگر مقدار کراتینین نمونه به دست آمد، در صورت تمایل می‌توان غلظت را به صورت میکروگرم بر گرم کراتینین گزارش کرد. جرم آنالیت بر حسب میکروگرم در لیتر را می‌توان با ضرب نتیجه در ۲۰۰ محاسبه کرد. نتیجه را می‌توان با ضرب میکروگرم در هر نمونه ۵ میلی لیتری یا میکروگرم در لیتر در ضریب تبدیل تری کلرید بوتیل قلع بر حسب میکروگرم قلع/حجم بیان کرد (ضریب برابر ۰/۴۲۰۷).

ارزیابی روش

اولین مرحله در نظر گرفته شده برای این روش توسط Chau و همکاران اصلاح گردید، که در تغییر مقادیر آلکیل قلع توسط تترا اتیل بورات سدیم بود [۹]. در حالی که این روش به طور کلی قابل قبول است، بازنگری‌ها توسط Chau و آزما شگاه‌های مواد شیمیایی (DCL) انجام شده است. یک روش ترکیبی که از اصلاحات عناصر روش Chau و روش Meinema استفاده شده است [۱۰]، متعاقباً در DCL استفاده شد. از آنجایی که انتظار می‌رفت غلظت قلع کم باشد، آنالیز GC/MS-SIM بر روی روش GC/FPD انتخاب شد. این روش در محدوده زیر مورد ارزیابی قرار گرفت: تری کلرید بوتیلین: ۰/۱۲ تا ۴ میکروگرم در ۵ میلی لیتر نمونه. این محدوده از ۳ برابر LOQ تخمینی تا ۱۰۰ برابر LOQ تخمینی را نشان می‌دهد. ۶ تکرار در هر سطح مورد آنالیز قرار گرفت. میانگین بازیافت در سطوح مختلف از ۱۰۳٪ در ۳ برابر LOQ تا ۱۱۰٪ در ۳۰ برابر LOQ برای تری کلرید بوتیلین متغیر بود [۶]. بازیافت با کمی سازی در برابر استانداردهای مشخص و مشتق شده در ادرار تعیین شد. دامنه تحلیلی این روش طی یک مرحله ارزیابی آزمایشگاهی ثانویه (معروف به بررسی کاربر) گسترش یافت. ۲ سطح غلظت بالاتر (۱۲/۵ و ۶۰/۵ میکروگرم در ۵ میلی لیتر) با آنالیز ۵ تکرار در هر سطح ارزیابی شد. این مقدار بازیافت برابر ۹۰/۲ و ۹۷/۷٪ را با انحرافات استاندارد نسبی ۴ و ۳/۶٪ نشان دادند [۶]. LOD و LOQ با آنالیز داده‌ها از روی منحنی کالیبراسیون تعیین شد، سپس بر اساس روش Burkart برآورد گردید [۱۱].

LOD برابر $0.01 \mu\text{g}$ در ۵ میلی لیتر و LOQ برابر $0.04 \mu\text{g}$ در ۵ میلی لیتر تعیین شد. یک مطالعه طولانی مدت در سطح ۱۰ برابر LOQ انجام شد. ادرار همراه با آنالیت در دمای 20°C به مدت ۱، ۷، ۳۲، ۱۳۷ و ۳۱۵ روز نگهداری شد و سپس مورد آنالیز قرار گرفت. زیان قابل توجهی در کل دوره مشاهده نشد [۶].

منابع:

1. ACGIH [2016]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists, www.acgih.org.
2. DFG [2014]. List of MAK and BAT values 2014: maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace. Bonn, Germany: DFG: Deutsche Forschungsgemeinschaft (German Research Foundation), <http://online.library.wiley.com/book/10.1002/9783527682027>.
3. SUVA (Swiss National Accident Insurance Fund) [2013]. Protection de la santé au poste de travail. Valeurs limites d'exposition aux postes de travail. 3rd Ed. Lucerne, Switzerland: Schweizerische Unfallversicherungsanstalt, <https://www.suva.ch/>.
4. Sigma-Aldrich [2018]. www.sigmaaldrich.com.

5. NIOSH [2005]. Evaluation of monobutyltin trichloride exposure among glass workers. By Dowell CH, Page EH, Mueller C, Mortimer V, Snawder J. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Health Hazard Evaluation Report #2003-0016-2959.
6. Wickman DC, Perkins JB [2005]. Backup data report for butyltin chlorides in urine method development, DataChem Laboratories, Inc. under NIOSH contract CDC-200-2001-08000.
7. NIOSH [1995]. Guidelines for air sampling and analytical method development and evaluation. By Kennedy ER, Fischbach TJ, Song R, Eller PM, Shulman SA. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 95-117.
8. CDC [2007]. 2007 Guidelines for isolation precautions: preventing transmission of infectious agents in healthcare settings. By Siegel JD, Rhinehart E, Jackson M, Chiarello L, and the Healthcare Infection Control Practices Advisory Committee. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, <http://www.cdc.gov/hicpac/2007IP/2007isolationprecautions.html>.
9. Chau YK, Yang F, Brown M [1997]. Evaluation of derivatization techniques for the analysis of organotin compounds in biological tissue. Anal Chim Acta 338:51-55.
10. Meinema HA, Burger-Wiersma T, Versluis-de Haan G, Gevers EC [1978]. Determination of trace amounts of butyltin compounds in aqueous systems by gas chromatography/mass spectrometry. Environ Sci Technol 12:288-293.
11. Burkart JA [1986]. General procedures for limit of detection calculations in the industrial hygiene chemistry laboratory. Appl Ind Hyg 1(3):153-155.
12. Chemical Book [2018]. www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0262161.htm.
13. Synquest [2018]. www.synquestlabs.com/product/id/56422.html.

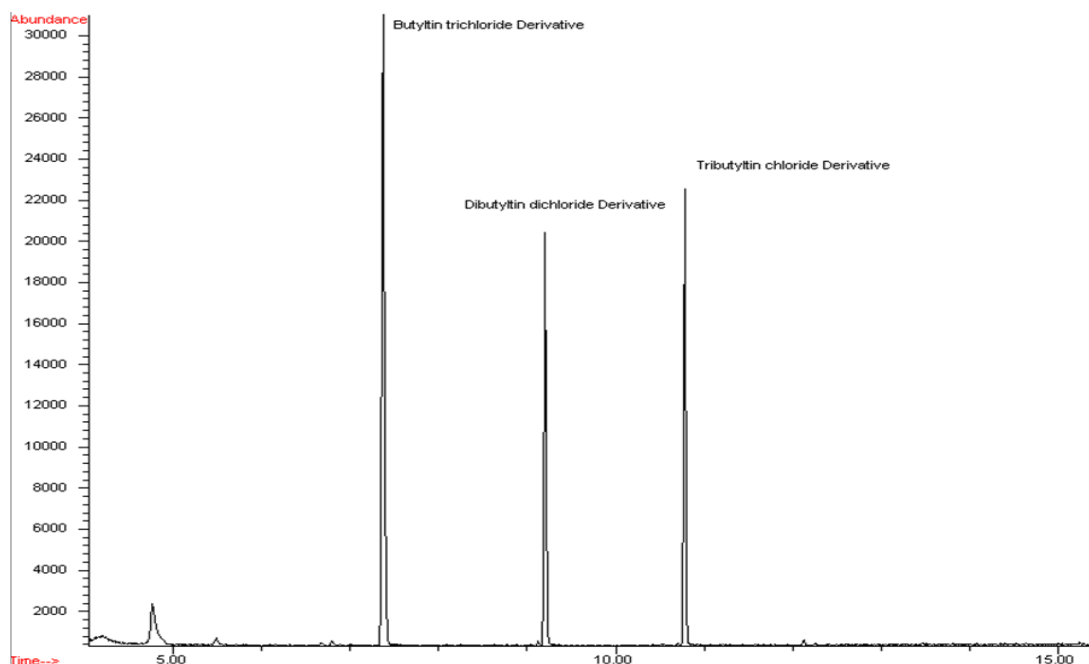
نویسنده روش:

Don C. Wickman and James B. Perkins, DataChem Laboratories, Inc., Salt Lake City, Utah under NIOSH Contract CDC-200-2001-08000. Final editing by Dale A. Shoemaker, Ph.D., NIOSH.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تأیید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.

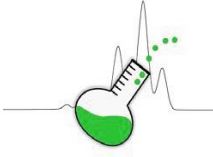
جدول ۱. اطلاعات عمومی برای ترکیبات اضافی

	Dibutyltin dichloride	Tributyltin chloride
Formula	C ₈ H ₁₈ Cl ₂ Sn	C ₁₂ H ₂₇ ClSn
M.W.	303.84	325.51
CAS#	[683-18-1]	[1461-22-9]
RTECS	WH7100000	WH6820000
Synonyms	Dibutyldichlorotin dibutyldichlorostannane	chlorotributyltin tributylchlorotin TBTC Pestanal®
MP	37-40 °C	-9 °C [12] -19 °C [13]
BP @ mmHg	135 °C @10mm	171-173 °C @ 25mm
Density	1.36 g/cm ³	1.20 g/mL
Appearance	Beige or colorless solid	Clear, light yellow liquid
Vapor pressure	0.0012 mmHg @ 25 °C	<0.01 mmHg @ 25 °C



شکل ۱- کروماتوگرام سه مشتق بوتیل قلع: بوتیل تری اتیل قلع (مشتق تری کلرید بوتیلین)، دی بوتیل دی اتیل قلع (مشتق دی بوتیلین دی کلرید) و تروپتیل اتیل قلع (مشتق کلرید تریبوتیل قلع).

		شماره روش: ۸۳۲۱ تاریخ انتشار: ۱۸ مارس ۲۰۱۶
--	--	---

	0-کرزول در ادرار O-CRESOL in URINE	
CAS: 95-48-7	RTECS: GO6300000	فرمول شیمیایی: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ وزن مولکولی: ۱۰۸/۱۴
اسامی مترادف: ارتوکرزول، ۲-کرزول، اسید ۵-کرسیلیک، ۱-هیدروکسی-۲-متیل بنزن، ۲-هیدروکسی تولوئن، ۲-متیل فنل ویژگی‌ها: جامد بی رنگ- نقطه ذوب 31°C- نقطه جوش 191°C- چگالی ۱/۰۳۲۷ گرم در میلی لیتر در دمای 25°C [۵] نوع ارزیابی: کامل		
حدود مجاز OSHA: ندارد NIOSH: ندارد *از آنجایی که داده‌های مربوط به مواجهه محدود بوده و دستورالعمل‌ها ممکن است در طول زمان تغییر کنند، NIOSH توصیه می‌کند به منابع جدید مراجعه شود.		
سنجش روش سنجش: کروماتوگرافی گازی/طیف‌سنجی جرمی ترکیبات آنالیت: o-Cresol متعادل کردن: هیدرولیز اسید و استخراج مایع/مایع حجم تزریق: ۲ میکرولیتر ستون: مویرگی، سیلیس ذوب شده، پلیمر فنیل آریلن تقریباً معادل (۵٪ فنیل) - متیل پلی سیلوکسان (با ID ۳۰ متر $\times$ ۰/۳۲ میلی‌متر، فیلم ۰/۵ میکرومتر). نزدیک به USP G27 گاز حامل: هلیوم، ۱/۳ میلی لیتر در دقیقه دمای تزریق: 265°C دمای دتکتور: 285°C ستون: 50°C (۲ دقیقه نگه دارید). 50°C تا 150°C @ ۱۰ درجه سانتیگراد در دقیقه؛ 150°C تا 310°C @ ۲۰ درجه سانتیگراد در دقیقه (۵ دقیقه نگه دارید) پارامترهای MS: SIM: (m/z) یون ۷۷، ۱۰۷، ۱۰۸ و یون‌های کمی سازی: o-cresol: ۱۰۸، نیتروبنزن: ۱۲۳. یون‌های تایید: o-کرزول: ۱۰۷ - نیتروبنزن: ۷۷ زمان ماندن: ۳۰ میلی‌ثانیه کالیبراسیون: o-Cresol در ادرار نمونه شاهد و نیتروبنزن به عنوان استاندارد داخلی مشخص شده است.	نمونه برداری نمونه: ادرار حجم: ۵۰-۱۰۰ میلی لیتر در بطری در پوش دار پیچ. حداقل حجم: ۱۰ میلی لیتر پایداری نمونه: حداقل ۳۰ روز در دمای 4°C پایدار است [۶] نمونه‌های شاهد: نمونه ادرار را از کارگرانی که در معرض تماس قرار نگرفته اند، جمع آوری کرده و در یخچال نگهداری کنید. حمل و نقل: در دمای کمتر از 6°C	

احتیاط‌های ویژه هنگام کار با مواد شیمیایی و فرآورده‌های ادرار انسان از دستکش، روپوش آزمایشگاهی و عینک ایمنی استفاده کنید. پلاستیک، شیشه و کاغذ یکبار مصرف (نوک پیپت، دستکش و غیره) که در تماس با ادرار است، باید در یک ظرف مخصوص مواد خطرناک قرار داده شود. همیشه باید از اقدامات احتیاطی استاندارد هنگام کار با مایعات بدن استفاده شود [۱۴]. نمونه‌های ادرار را با استفاده از دستکش مناسب کنترل کنید. تمام کارها باید در زیر هود انجام شود. متانول و MTBE هر دو قابل اشتعال هستند. هیدروکلریک اسید یک ماده شیمیایی بسیار خورنده است که قادر به آسیب شدید بافتی می‌باشد.	صحت محدوده مطالعه: ۰/۰۲۱۴ تا ۳۰/۴ میکروگرم بر میلی لیتر [۶] تورش: ۰/۰۹۵۲ [۶] دقت کلی: ۰/۰۷۷۱ [۶] صحت: $\pm 21\%$ [۶] حد تشخیص: ۰/۰۱ میکروگرم در میلی لیتر [۶] بازیافت: ۹۲-۱۱۲٪ [۶]
کاربرد این روش را می‌توان برای تعیین میزان O-cresol کل در نمونه‌های ادرار مورد استفاده قرار داد. کرزول‌ها عمدتاً به صورت زوجی از طریق ادرار دفع می‌شوند. این روش از مرحله هیدرولیز اسیدی برای تبدیل ترکیبات به O-cresol آزاد استفاده می‌کند. (به بخش ارزیابی روش مراجعه کنید). مواجهه با o-cresol باعث افزایش سطح ادرار می‌شود. با این حال، O-cresol یک متابولیت تولید شده ناشی از تولوئن است. نه تنها مواجهه با تولوئن برای تعیین مواجهه او-کرزول تداخل ایجاد می‌کند، بلکه اندازه‌گیری او-کرزول در ادرار یکی از روش‌های توصیه شده برای مواجهه تولوئن است. سطوح توصیه شده برای استفاده از o-cresol برای اندازه‌گیری مواجهه با تولوئن (در زمان انتشار این روش) عبارتند از: g/kg کراتینین ۰/۳ توسط ACGIH [۱] - ۱/۵mg/L DFG-BAT [۲]؛ و ۰/۵ mg/L SUVA VBT [۳].	
مداخله‌گرها در روش آنالیز هیچ موردی ذکر نشده است، اما سطوح پس زمینه ۰/۰۳۲ تا ۰/۰۷ میکروگرم بر میلی لیتر o-cresol مشاهده شده است [۷]- [۹]. این مقادیر نزدیک و کمی بالاتر از حد کمی هستند. مواجهه با تولوئن باعث افزایش سطح O-cresol ادراری می‌شود که در بالا توضیح داده شد. p-Cresol یک جزء طبیعی ادرار انسان است [۱۰] و ممکن است همراه با m-cresol نیز در مواجهه همزمان وجود داشته باشد [۱۱-۱۲]. این دو ترکیب دارای طیف جرمی مشابه با o-cresol هستند [۶].	
روش‌های دیگر روش‌های متعددی برای تعیین O-cresol در ادرار [۱۰] وجود دارد، اما روش‌های استاندارد شده از سوی سازمان‌های دولتی یا سازمان‌های استاندارد اجماع شده در حال حاضر در دسترس نیستند. روش NIOSH8305 یک روش مشابه، اما تا حدی تایید شده برای فنل و p-cresol است [۱۱]. یک روش معتبر قدیمی‌تر با استفاده از تقطیر با بخار و تشخیص HPLC-UV برای ۳۰ ترکیب مرتبط که شامل o-cresol است در مجموعه MAK آلمان یافت می‌شود [۱۲].	
تجهیزات ۱. GC-MS با قدرت نظارت یونی انتخاب شده همراه با سیستم داده، نمونه‌بردار خودکار و ستون ۲. فلاسک شیشه‌ای با حجم: ۱۰، ۵ و ۲۵۰ میلی لیتر ۳. سرنگ شیشه‌ای: ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۵۰۰ و ۲۵۰۰ میکرولیتر ۴. لوله سانتریفیوژ؛ ۱۵ میلی لیتر پلی پروپیلن مدرج، با درپوش ۵. پیپتر؛ ۱-۱۰ میلی لیتر، با نوک یکبار مصرف ۶. پیپت پاستور؛ شیشه ۷. بنماری؛ ۹۵°C ۸. بطری را بشویید.	مواد شیمیایی مصرفی ۱. o-Cresol با خلوص (۹۹٪)؛ محلول ذخیره اولیه (PSS) حدود ۱۰۰۰۰ میکروگرم در میلی لیتر (۰/۱ گرم O-cresol در ۱۰ میلی لیتر متانول). در $20 \pm 10^\circ\text{C}$ نگهداری شود. ۲. محلول‌های میانی o-Cresol ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر (۰/۵ و ۰/۰۵ میلی لیتر PSS رقیق شده تا ۵ میلی لیتر با متانول). در دمای $20 \pm 10^\circ\text{C}$ نگهداری شود. ۳. ادرار انسان؛ آماده شده از افراد غیر مواجهه یافته، در دمای کمتر از 6°C نگهداری شود. ۴. متانول

۹. ویا؛ نمونه برداری خودکار، شیشه کهربایی ۱۰. ذخیره سازی در دمای سرد برای 10°C و 4°C ۱۱. بطری؛ ۱۲۵ میلی لیتر پلی اتیلن ۱۲. نقطه تعادل آنالیز؛ $0.0001 \pm$ گرم.	۵. اسید کلریدریک غلیظ شده؛ ۳۳-۳۸٪ ۶. نیتروبنزن با خلوص بالاتر از ۹۹٪؛ محلول استاندارد داخلی (IS) در ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر (۰/۱۲۵ گرم نیترو بنزن در ۲۵۰ میلی لیتر متانول). در دمای $20 \pm 10^{\circ}\text{C}$ - نگهداری شود. ۷. آب، ASTM (۱۳) ۸. متیل ترت بوتیل اتر ۹. سولفات سدیم؛ دانه‌ای، بی آب، با خلوص بالاتر از ۹۹٪. ۱۰. هلیوم؛ UHP یا درجه ۵ * به مراقبت‌های ویژه مراجعه کنید. ** به دلیل شواهد و مشکلات ناشی از ادرار مصنوعی، ادرار انسان توصیه می شود.
آماده‌سازی کپسول‌های داخلی قبل از نمونه‌برداری	
نمونه برداری ۱. ۵۰-۱۰۰ میلی لیتر ادرار را در یک بطری پلی اتیلن ۱۲۵ میلی لیتری جمع آوری کنید. برای هر کارگر ۲ نمونه ادرار جمع آوری کنید: یک نمونه قبل از مواجهه و یک نمونه بعد از مواجهه. ۲. نمونه‌های ادرار را از کارگرانی که در معرض تماس قرار نگرفته اند، جمع آوری کنید. این نمونه‌ها به عنوان شاهد استفاده می‌شوند. ۳. درب هر بطری را محکم ببندید و آن را در یخچال گذاشته یا منجمد نموده و در ظرف عایق قرار دهید، تا دمای آن 6°C یا کمتر باشد.	
آماده‌سازی نمونه ۴. اجازه دهید دمای ادرار به دمای اتاق برسد و سپس کاملاً مخلوط شود. توجه: در صورت تمایل، مقداری از ادرار را برای تعیین سطح کراتینین خارج کنید. ۵. مقدار ۵ میلی لیتر از نمونه ادرار را در یک لوله سانتریفیوژ مدرج ۱۵ میلی لیتری بریزید. ۶. با استفاده از پیپت پاستور، ۱ میلی لیتر HCl غلیظ برداشته، تا نقطه علامت‌گذاری شده ۶ میلی لیتر در لوله اضافه کنید. ۷. در پوش لوله را به مدت یک دقیقه به شدت تکان دهید. ۸. لوله را به مدت ۱/۵ ساعت در بنماری در دمای 95°C قرار دهید. توجه: ممکن است برای حفظ دما در 95°C، پوشاندن بنماری لازم باشد. ۹. لوله را از بنماری خارج کنید و بگذارید تا در دمای اتاق خنک شود. ۱۰. ۲۵۰ میکرولیتر از محلول نیتروبنزن به آن اضافه کنید. ۱۱. آب (ASTM Type II) را به لوله اضافه کنید و آن را تا ۱۰ میلی لیتر پر کنید. ۱۲. ۲ میلی لیتر MTBE را توسط پیپت به لوله اضافه کرده و درب آن را ببندید. ۱۳. لوله را به مدت ۲ دقیقه به شدت تکان دهید. ۱۴. اجازه دهید فازها از هم جدا شوند. ۱۵. فاز آلی بالایی را به یک ویال amber GC حاوی تقریباً ۰/۲ گرم سولفات سدیم بی آب (برای اطمینان از خشکی بخش آلی) منتقل کنید. ۱۶. روی ویال‌ها را ببندید و تا آنالیز GC-MS در دمای کمتر از 6°C نگهداری کنید.	
کالیبراسیون و کنترل کیفی ۱۷. کالیبره کردن را ۹ استاندارد کاری حاوی O-cresol در ۰/۴، ۰/۱، ۰/۲، ۱، ۲، ۴، ۶۰ میکروگرم بر میلی لیتر آماده نمایید.	

الف- استانداردها را با افزودن مقادیر اندازه‌گیری شده محلول‌های استوک متوسط O-cresol به لوله‌های سانتریفیوژ حاوی ۵ میلی لیتر ادرار نمونه شاهد تهیه کنید.

ب- استانداردها را طبق همان رویه مورد استفاده برای نمونه‌ها آماده کنید (مراحل ۴-۱۶).

ج - حداقل یک نمونه شاهد برای هر ۲۰ نمونه، با گرفتن ۵ میلی لیتر ادرار تهیه نموده و آن به روشی مشابه نمونه‌های اصلی آماده کنید (مرحله ۴-۱۶).

د - حداقل دو سطح از نمونه‌های کنترل کیفیت (QC) را با استفاده از یک منبع مجزا از O-cresol تهیه کنید و به روش استاندارد کالیبره نمایید. این سطوح باید تقریباً ۱۰ برابر و ۱۰۰ برابر حد کمیت (LOQ) باشد. حداقل دو نمونه QC با غلظت‌های مختلف را برای هر ۲۰ نمونه آنالیز کنید.

۱۸. یک منحنی کالیبراسیون برای هر استاندارد کاری رسم کنید. پاسخ آنالیت نرمال شده (مساحت پیک آنالیت تقسیم بر سطح پیک استاندارد داخلی در همان کروماتوگرام) بر روی محور Y در مقابل میکروگرم آنالیت در میلی لیتر از آنالیت تهیه کنید. برای نمونه ادرار در محور X ساده‌ترین مدلی که داده‌ها را به اندازه کافی توصیف می‌کند، باید استفاده شود، اما ممکن است از یک مدل خطی (به احتمال زیاد $1/X$ وزن به دلیل دامنه منحنی کالیبراسیون) یا یک مدل درجه دوم در پردازش داده‌های تحلیلی استفاده شود.

از آنجایی که ممکن است سطوح O-cresol قابل تشخیص در نمونه‌های ادراری وجود داشته باشد، قبل از ترسیم نمودار کالیبراسیون، پاسخ آنالیت نرمال شده با ادرار مخلوط شده را از پاسخ آنالیت نرمال شده هر استاندارد کاری کم کنید. منحنی استاندارد باید دارای ضریب تعیین (۲۲) برابر یا بیشتر از 0.98 بوده تا قابل استفاده باشد. علاوه بر این، هنگامی که هر استاندارد دوباره با معادله کالیبراسیون جایگزین می‌شود، باید در محدوده $\pm 20\%$ از مقدار مورد انتظار باشد.

۱۹. مقادیر QC باید در $\pm 20\%$ از مقادیر مشخص شده باشد. در غیر این صورت، نمونه صحیح نبوده و داده‌ها باید حذف شده و اقدامات اصلاحی قبل از آنالیز نمونه‌های بیشتر انجام شود.

سنجش

۲۰. کروماتوگراف گازی را با توجه به توصیه‌های سازنده و شرایط ارائه شده تنظیم کنید.

۲۱. طیف سنج جرمی را طبق توصیه‌های سازنده، روی شرایط ارائه شده، و برای یون‌های m/z ۷۷، ۱۰۷، ۱۰۸ و ۱۲۳ روی SIM تنظیم کنید.

۲۲. ۲ میکرولیتر از هر نمونه، نمونه خالی و نمونه QC تزریق کنید.

۲۳. نواحی پیک را برای o-cresol و nitrobenzene در کروماتوگرام‌ها اندازه‌گیری کنید. ناحیه پیک o-cresol را بر ناحیه پیک نیتروبنزن در همان کروماتوگرام تقسیم کنید.

محاسبات

۲۴. غلظت o-cresol را از منحنی کالیبراسیون ترسیم شده، تعیین کنید.

ارزیابی روش

این روش در ۵ سطح غلظت در محدوده $0.214/0$ تا $2.14/0$ میکروگرم بر میلی لیتر ارزیابی شد. این محدوده از ۱ برابر تا ۱۰۰ برابر LOQ را نشان می‌دهد. ۶ بار تکرار در هر سطح مورد آنالیز قرار گرفت. میانگین بازیافت‌ها در سطوح مختلف از $86/8$ تا $114/4\%$ متغیر بود. مطالعه حد تشخیص (LOQ و LOD) با آنالیز مجموعه‌ای از استانداردها از $0.107/0$ تا $64/1$ میکروگرم در میلی لیتر، با استفاده از "روش بورکارت" [۱۵] انجام شد. مقدار به دست آمده برای LOD با این روش ($0.009/0$ میکروگرم بر میلی لیتر) کمتر از مقدار استاندارد در تعیین شده بود ($0.107/0$ میکروگرم در میلی لیتر) بود. بنابراین LOD استفاده شده برای این روش $0.1/0$ میکروگرم بر میلی لیتر بود. یک مطالعه طولانی‌مدت در سطح ۳۰ برابر LOQ انجام شد. نمونه‌های ادرار تلفیقی با o-cresol با غلظت $0.854/0$ میکروگرم در میلی لیتر در دمای 4°C به مدت ۱، ۷، ۱۰، ۱۴، ۲۱ و ۳۰ روز نگهداری و سپس آنالیز انجام شدند. بازیافت در کل مطالعه (۱-۳۰ روز) بین $92-112\%$ بود. مجموعه دیگری از نمونه‌های ذخیره شده در دمای اتاق پس از ۱ و ۷ روز مورد آنالیز قرار گرفتند و بازیافت در محدوده $90-102\%$ ایجاد شد [۶]. دامنه تحلیلی روش در طول مرحله اعتبار سنجی آزمایشگاهی ثانویه گسترش یافت. دو سطح غلظت ($5/06$ و $30/3$ میکروگرم در میلی

لیتر) با ۵ بار تکرار آنالیز در هر سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. این سطوح به ترتیب ۱۰۰/۲ و ۹۸/۸٪ با انحراف استاندارد نسبی ۰/۶۳ و ۰/۱۴٪ بود [۶].

به منظور به حداقل رساندن سردرگمی‌ها در استفاده از روش NIOSH8321، نویسندگان تمایل دارند این واقعیت را بپذیرند که p-cresol یک متابولیت طبیعی در بدن انسان است که از تجزیه پروتئین تولید می‌شود و همیشه در ادرار وجود دارد [۱۰]. طیف جرمی p-cresol کاملاً شبیه به o-cresol است و بنابراین احتمال شناسایی پیک اشتباه وجود دارد. خوشبختانه، در حالی که پیک‌ها در کروماتوگرام نزدیک بهم ظاهر می‌شوند، پیک p-cresol دیرتر شسته شده، به اندازه کافی حل می‌شود و بنابراین با آنالیز o-cresol تداخلی نخواهد داشت [۶]. مرحله هیدرولیز اسید و کارایی مرحله هیدرولیز اسید در این روش ارزیابی نشد. یک روش متداول برای تبدیل این زوج ماده‌ها (گلوکوروئیدها و سولفات‌ها) به ترکیبات اصلی، حرارت دادن نمونه با اسید معدنی است. می‌توان در چندین مقاله استفاده از اسید کلریدریک در شرایط بسیار مشابه را یافت [۱۶، ۱۲، ۹، ۸-۱۸]. یک موضوع مشترک در بین این روش‌ها این است که، به نظر نمی‌رسد هیچ یک از آنها کارایی مرحله هیدرولیز اسید را بررسی کرده باشند.

Fustinoni و همکاران مرحله هیدرولیز را، هم از نظر مقدار اسید مصرفی و هم از نظر زمان واکنش مورد نیاز بررسی کردند [۱۹]. آنها دریافتند که ۵۰ میکرولیتر هیدروکلراید غلیظ در هر ۳۰۰ میکرولیتر ادرار و در مدت زمان ۶۰ دقیقه و دمای ۱۰۰°C، منجر به باز یافت ۹۷٪ خواهد شد. روش NIOSH8321 از ۱ میلی لیتر HCl غلیظ در هر ۵ میلی لیتر ادرار استفاده می‌کند که در دمای ۱۰۰°C، به مدت ۱/۵ ساعت گرم می‌شود که شرایط تقریباً یکسانی دارد. این شرایط مشابه باید کارایی کافی مرحله هیدرولیز اسید را تضمین کند و ثابت نماید که برای o-cresol مشکلی ندارد [۶].

منابع:

1. ACGIH [2014]. TLVs and BEIs based on the documentation of the Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists. [www.acgih.org]. Date accessed: May 2014.
2. Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area [2014]. List of MAK and BAT values 2014; Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace. DFG: Deutsche Forschungsgemeinschaft, [http://online.library.wiley.com/book/10.1002/9783527682027]. Date accessed: January 2015.
3. SUVA (Swiss National Accident Insurance Fund) [2013]. Protection de la santé au poste de travail. Valeurs limites d'exposition aux postes de travail. 3rd Ed. [https://www.suva.ch/]. Date accessed: May 2014.
4. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/]. Date accessed: May 2014.
5. CRC Handbook of Chemistry and Physics [2013]. 94 th Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL.
6. Siso MC, Perkins JB [2005]. Backup data report for o-cresol in urine method development. DataChem Laboratories, Inc., under NIOSH contract CDC-200-2001-08000.
7. Bieniek G [1997]. Urinary excretion of phenols as an indicator of occupational exposure in the cokeplant industry. Int Arch Occup Environ Health 70(5):334-340.
8. Inoue O, Kanno E, Kasai K, Ukai H, Okamoto S, Ikeda M [2004]. Benzylmercapturic acid is superior to hippuric acid and o-cresol as a urinary marker of occupational exposure to toluene. Toxicol Lett 147(2):177-186.
9. Bahrami A, Jonidi-Jafari A, Folladi B, Mahjub H, Sadri Q, Zadeh MM [2005]. Comparison of urinary o-cresol and hippuric acid in drivers, gasoline station workers and painters exposed to toluene in west of Iran. Pak J Biol Sci 8(7):1001-1005.
10. ATSDR [2008]. Toxicological profile for cresols. [https://www.atsdr.cdc.gov]. Date accessed: February 2015.
11. NIOSH [1994]. Phenol and p-cresol in urine: Method 8305. In Eller PM, Cassinelli ME, eds. NIOSH manual of analytical methods, 4th ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 94-113.
12. Lewalter J, Schucht T [2012]. Benzene derivatives, suitable for steam distillation (phenol; m-/p-cresol; o-cresol; o-chlorophenol; o-nitrophenol; p-chlorophenol; nitrobenzene; 1,2-dinitrobenzene; 2-chloro-5-

methylphenol; 2,5-dichlorophenol; 3,4-dichlorophenol; 2,3-dinitrotoluene) [Biomonitoring Methods, 1985]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety, pp 31–56.

13. ASTM [2011]. ASTM D1193-06(2011), Standard specification for reagent water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org.
14. CDC [2007]. 2007 Guidelines for isolation precautions: preventing transmission of infectious agents in healthcare settings. [<http://www.cdc.gov/hicpac/2007IP/2007isolationprecautions.html>]. Date accessed: April 2013.
15. Burkart JA [1986]. General procedures for limit of detection calculations in the industrial hygiene chemistry laboratory, Appl Ind Hyg 1(3):153-155.
16. Hasegawa K, Shiojima S, Koizumi A, Ikeda M [1983]. Hippuric acid and o-cresol in the workers of urine exposed to toluene. Int Arch Occup Environ Health 52(3):197-208.
17. Truchon G, Tardif R, Brodeur J [1999]. o-Cresol: A good indicator of exposure to low levels of toluene. Appl Occup Environ Hyg 14(10):677-681.
18. de Paiva MJN, Martins I, de Siqueira MEPB [2007]. Analysis of ortho-cresol in urine by solid phase microextraction-capillary gas chromatography. J Braz Chem Soc 18(5):1034-1039.
19. Fustinoni S, Mercadante R, Campo L, Scibetta L, Valla C, Foà V [2005]. Determination of urinary ortho- and meta-cresol in humans by headspace SPME gas chromatography/mass spectrometry. J Chromatogr B 817:309-317.

نویسنده روش:

María Carolina Siso and James B. Perkins, DataChem Laboratories, Inc., Salt Lake City, Utah under NIOSH contract CDC-200-2001-08000. Final editing by Dale A. Shoemaker, Ph.D., NIOSH.

رفع مسئولیت: ذکر هیچ شرکت یا محصولی به منزله تایید NIOSH نیست. علاوه بر این، استناد به وب سایت های خارج از NIOSH به منزله تأیید NIOSH از سازمان های حامی یا برنامه ها یا محصولات آنها نیست. علاوه بر این، NIOSH مسئولیتی در قبال محتوای این وب سایت ها ندارد. همه آدرس های وب ذکر شده در این سند از تاریخ انتشار قابل دسترسی بودند.