

31980L0779

30.8.1980

ÚŘEDNÍ VĚSTNÍK EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ

L 229/30

**SMĚRNICE RADY
ze dne 15. července 1980
o mezních a směrných hodnotách kvality ovzduší pro oxid siřičitý a suspendované částice**

(80/779/EHS)

RADA EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ,

s ohledem na Smlouvu o založení Evropského hospodářského společenství, a zejména na článek 100 a 235 této smlouvy,

s ohledem na návrh Komise,

s ohledem na stanovisko Evropského parlamentu ⁽¹⁾,

s ohledem na stanovisko Hospodářského a sociálního výboru ⁽²⁾,

vzhledem k tomu, že akční programy Evropských společenství pro životní prostředí z roku 1973 ⁽³⁾ a 1977 ⁽⁴⁾ stanoví, že je třeba upřednostňovat opatření proti oxidu siřičitému a suspendovaným částicím vzhledem k jejich toxicitě a současným znalostem o jejich vlivu na lidské zdraví a životní prostředí;

vzhledem k tomu, že by měly být předpisy v této oblasti harmonizovány v souladu s článkem 100 Smlouvy, protože rozpory v předpisech týkajících se oxidu siřičitého a suspendovaných částic, které se v různých členských státech již používají nebo jsou připravovány, by mohly vést k nerovným podmínkám hospodářské soutěže a mohly by tedy přímo ovlivnit fungování společného trhu;

vzhledem k tomu, že jedním ze základních úkolů Evropského hospodářského společenství je podpora harmonického rozvoje hospodářské činnosti ve Společenství a postupný a vyvážený rozvoj; že je tento cíl nemožný bez opatření proti znečišťování, ke zlepšování kvality života a ochrany životního prostředí; že je třeba uplatňovat článek 235 Smlouvy, protože Smlouva v této oblasti nestanoví potřebné pravomoci;

vzhledem k tomu, že zejména z důvodu ochrany lidského zdraví je třeba stanovit pro tyto dvě znečišťující látky mezní hodnoty, které nesmějí být na území členských států ve stanovených obdobích překročeny; že tyto hodnoty by měly být založeny na závěrech WHO, zejména na vztazích mezi dávkou a účinkem zjištěných pro oxid siřičitý a suspendované částice společně;

vzhledem k tomu, že navzdory přijatým opatřením mohou existovat určité oblasti, ve kterých není možné tyto mezní hodnoty dodržovat; že tedy musí mít členské státy možnost využít dočasné odchylky za podmínky, že předloží Komisi plány postupného zlepšování kvality ovzduší v těchto oblastech;

vzhledem k tomu, že je rovněž třeba stanovit směrné hodnoty, které by sloužily jako dlouhodobá preventivní opatření týkající se zdraví a životního prostředí a jako referenční body pro vytvoření specifických režimů v oblastech určených členskými státy;

vzhledem k tomu, že opatření přijatá ve smyslu této směrnice musí být hospodářsky přijatelná a slučitelná s vyváženým rozvojem;

vzhledem k tomu, že je třeba vytvořit vhodné monitorování kvality ovzduší, a zejména dodržování mezních hodnot; že by tedy měly být členské státy povinné zřídit měřicí stanice, které by poskytovaly potřebné údaje pro používání této směrnice;

vzhledem k tomu, že je třeba za určitých podmínek umožnit používání jiných metod odběru vzorků a měřících metod než referenční metody uvedené v této směrnici, protože se v členských státech používají různé metody odběru vzorků a rozboru;

vzhledem k tomu, že některé členské státy používají zvláštní metody odběru vzorků a rozboru, které nelze snadno srovnávat s referenčními metodami, je třeba, aby směrnice stanovila různé mezní hodnoty, které musí být dodržovány při používání těchto metod; že by dotyčné členské státy měly kromě svých vlastních měřících metod provádět rovněž paralelní měření v řadě

⁽¹⁾ Úř. věst. C 83, 4.4.1977, s. 44.

⁽²⁾ Úř. věst. C 204, 30.8.1976, s. 34.

⁽³⁾ Úř. věst. C 112, 20.12.1973, s. 1.

⁽⁴⁾ Úř. věst. C 139, 13.6.1977, s. 1.

reprezentativních stanic pomocí referenčních metod; že Komise musí předložit další návrhy na základě těchto paralelních měření a potřeby vyloučit diskriminační ustanovení;

vzhledem k tomu, že na základě technického a vědeckého pokroku v této oblasti je žádoucí další rozvoj referenčních metod odběru vzorků a rozboru uvedených v této směrnici; že pro usnadnění činnosti, která je k tomuto účelu nezbytná, by měl být stanoven postup pro zřízení úzké spolupráce mezi členskými státy a Komisí ve Výboru pro přizpůsobení vědeckému a technickému pokroku,

PŘIJALA TUTO SMĚRNICI:

Článek 1

Účelem této směrnice je stanovit mezní hodnoty (příloha I) a směrné hodnoty (příloha II) pro oxid siřičitý a suspendované částice v ovzduší a podmínky jejich používání pro zlepšení:

- ochrany lidského zdraví,
- ochrany životního prostředí.

Článek 2

1. „Mezními hodnotami“ se rozumějí:

- koncentrace oxidu siřičitého a suspendovaných částic posuzované současně v souladu s přílohou I tabulkou A a
- koncentrace suspendovaných částic posuzované odděleně v souladu s přílohou I tabulkou B,

které nesmějí být zejména z důvodu ochrany lidského zdraví překročeny na území členských států ve stanovených obdobích a za podmínek stanovených v následujících člancích.

2. „Směrnými hodnotami“ se rozumějí koncentrace oxidu siřičitého a suspendovaných částic ve stanovených obdobích uvedených v příloze II, které slouží jako:

- dlouhodobá prevence ochrany zdraví a životního prostředí,
- jako referenční body pro vytvoření specifických režimů v oblastech určených členskými státy.

Článek 3

1. Členské státy přijmou vhodná opatření, aby zajistily, že od 1. dubna 1983 nebudou koncentrace oxidu siřičitého a

suspendovaných částic v ovzduší větší než mezní hodnoty stanovené v příloze, aniž jsou dotčena následující ustanovení.

2. Domnívá-li se členský stát, že je pravděpodobné, že navzdory přijatým opatřením mohou koncentrace oxidu siřičitého a suspendovaných částic v ovzduší po 1. dubnu 1983 v některých oblastech překročit mezní hodnoty uvedené v příloze I, uvědomí o tom Komisi před 1. říjnem 1982.

Současně předloží Komisi plány postupného zlepšování kvality ovzduší v těchto oblastech. Tyto plány sestavené na základě příslušných informací o povaze, původu a vývoji znečištění popisují zejména opatření, která jsou nebo mají být přijata, a postupy, které jsou nebo budou prováděny dotyčným členským státem. Tato opatření a postupy musí co nejdříve a nejpozději do 1. dubna 1993 snížit koncentrace oxidu siřičitého a suspendovaných částic v ovzduší v těchto oblastech na hodnoty nižší než mezní hodnoty uvedené nebo na hodnoty jim rovné.

Článek 4

1. V oblastech, ve kterých dotyčný členský stát považuje za nezbytné omezit očekávané zvýšení znečištění oxidem siřičitým a suspendovanými částicemi v důsledku nového, zejména urbanistického nebo průmyslového rozvoje, nebo takovému zvýšení předejít, stanoví členský stát při zohlednění směrných hodnot v příloze II jako referenčního bodu hodnoty, které musí být nižší než mezní hodnoty v příloze I.

2. V oblastech na svém území, kterým dotyčný členský stát hodlá poskytnout zvláštní ochranu životního prostředí, stanoví členský stát hodnoty, které jsou obecně nižší než směrné hodnoty v příloze II.

3. Členské státy uvědomí Komisi o hodnotách, lhůtách a časových plánech, které stanovily pro oblasti podle odstavců 1 a 2, a o všech vhodných opatřeních, která přijaly.

Článek 5

Kromě ustanovení podle čl. 3 odst. 1 a čl. 4 odst. 1 se členské státy v zájmu přijetí dalších opatření pro ochranu zdraví a životního prostředí snaží přibližovat směrným hodnotám v příloze II, jsou-li naměřené koncentrace vyšší než tyto hodnoty.

Článek 6

Členské státy zřídí měřicí stanice k poskytování potřebných údajů pro používání této směrnice, zejména v oblastech, ve kterých je pravděpodobné dosažení nebo překročení mezních hodnot podle čl. 3 odst. 1 a v oblastech podle čl. 3 odst. 2; stanice musí být umístěny v lokalitách, kde je znečištění považováno za největší a kde jsou naměřené koncentrace reprezentativní pro místní podmínky.

Článek 7

1. Po vstupu této směrnice v platnost uvědomí členské státy Komisi nejpozději šest měsíců po skončení ročního referenčního období (31. března) o případech, ve kterých byly překročeny mezní hodnoty uvedené v příloze I, a o zaznamenaných koncentracích.

2. Nejpozději jeden rok po skončení ročního referenčního období uvědomí Komisi rovněž o důvodech těchto případů a o přijatých opatřeních, která mají zabránit jejich opakování.

3. Členské státy navíc poskytují Komisi na její žádost informace o koncentracích oxidu siřičitého a suspendovaných částic ve všech oblastech, které určily podle čl. 4 odst. 1 a 2.

Článek 8

Komise každoročně zveřejní souhrnnou zprávu o používání této směrnice.

Článek 9

Je-li úroveň znečištění oxidem siřičitým a suspendovanými částicemi v době uplatnění této směrnice vzhledem k mezním hodnotám uvedeným v příloze I nízká, nesmí používání opatření přijatých podle této směrnice nesmí způsobit významné zhoršení kvality ovzduší.

Článek 10

1. Pro účely této směrnice používají členské státy buď referenčních metod odběru vzorků a rozboru podle přílohy III, nebo jiných metod odběru vzorků a rozboru, u kterých Komisi v pravidelných lhůtách prokazují:

— že zaručují uspokojivý soulad výsledků s výsledky získanými referenční metodou,

— nebo že měření prováděné paralelně s referenční metodou v řadě reprezentativních stanic zvolených v souladu s požadavky článku 6 prokazují, že existuje dostatečně pevný vztah mezi výsledky získanými touto metodou a výsledky získanými referenční metodou.

2. Aniž jsou dotčena ustanovení této směrnice, může členský stát do rozhodnutí Rady o návrhu Komise podle odstavce 4 používat rovněž metody odběru vzorků a rozboru uvedené v příloze IV a hodnoty související s těmito metodami rovněž uvedené v příloze IV namísto mezních hodnot v příloze I.

3. Členský stát, který se rozhodne používat ustanovení odstavce 2, však musí provádět paralelní měření v řadě reprezentativních měřicích stanic zvolených v souladu s požadavky článku 6, aby byla ověřena odpovídající přesnost mezních hodnot v příloze IV a příloze I. Výsledky těchto paralelních měření, zejména včetně případů, ve kterých byly překročeny mezní hodnoty uvedené v příloze I, a zaznamenaných koncentrací jsou předávány Komisi v pravidelných lhůtách a nejméně dvakrát ročně, aby mohly být zahrnuty do výroční zprávy podle článku 8.

4. Po pěti letech, avšak do šesti let od uplynutí lhůty 24 měsíců podle čl. 15 odst. 1 předloží Komise Radě zprávu o výsledcích paralelních měření prováděných podle odstavce 3, a zejména vzhledem k těmto výsledkům a potřebě vyloučit diskriminační opatření podá návrhy ohledně odstavce 2 a přílohy IV. Ve zprávě podle článku 8 Komise uvede, zda zaznamenala případy, ve kterých byly mezní hodnoty stanovené v příloze I významně opakovaně překročeny.

5. Komise provádí ve vybraných místech členských států a ve spolupráci s členskými státy průzkumy odběru vzorků a rozboru oxidu siřičitého, černého kouře a suspendovaných částic. Tyto průzkumy jsou určeny zejména na podporu harmonizace metod odběru vzorků a rozboru těchto znečišťujících látek.

Článek 11

1. Stanoví-li členské státy v hraničních oblastech hodnoty pro koncentrace oxidu siřičitého a suspendovaných částic v ovzduší v souladu s čl. 4 odst. 1 a 2, provedou předběžné konzultace. Komise se těchto konzultací může zúčastnit.

2. Pokud mezní hodnoty uvedené v příloze I nebo hodnoty podle čl. 4 odst. 1 a 2, jsou-li posledně jmenované hodnoty předmětem

konzultací v souladu s odstavcem 1, jsou nebo mohou být překročeny v důsledku významného znečištění, které pochází nebo může pocházet z jiného členského státu, provedou dotyčné členské státy konzultace pro nápravu situace. Komise se těchto konzultací může zúčastnit.

Článek 12

Postup uvedený v článcích 13 a 14 pro přizpůsobení této směrnice technickému pokroku se vztahuje na další rozvoj referenčních metod odběru vzorků a rozboru podle přílohy III. Toto přizpůsobení nesmí způsobit přímou nebo nepřímou změnu hodnot účinných koncentrací uvedených v přílohách I a II.

Článek 13

1. Pro účely článku 12 se zřizuje výbor pro přizpůsobování této směrnice vědeckému a technickému pokroku, dále jen „výbor“; skládá se ze zástupců členských států a předsedá mu zástupce Komise.

2. Výbor přijme svůj jednací řád.

Článek 14

1. Má-li být zahájen postup podle tohoto článku, předseda svolá výbor buď z vlastního podnětu, nebo na žádost zástupce členského státu.

2. Zástupce Komise předloží výboru návrh opatření, která mají být přijata. Výbor zaujme stanovisko k návrhu ve lhůtě, kterou stanoví předseda podle naléhavosti věci. Rozhodnutí se přijímá

většinou 41 hlasů, přičemž hlasům členských států je přidělena váha podle čl. 148 odst. 2 Smlouvy. Předseda nehlasuje.

3. Komise přijme zamýšlená opatření, jsou-li v souladu se stanoviskem výboru.

Pokud zamýšlená opatření nejsou v souladu se stanoviskem výboru nebo pokud výbor žádné stanovisko nezaujme, předloží Komise Radě neprodleně návrh opatření, která mají být přijata. Rada rozhodne kvalifikovanou většinou.

Pokud se Rada neusnese do tří měsíců od předložení návrhu, přijme navrhaná opatření Komise.

Článek 15

1. Členské státy uvedou v účinnost právní a správní předpisy nezbytné pro dosažení souladu s touto směrnicí do dvaceti čtyř měsíců od oznámení této směrnice a neprodleně o nich uvědomí Komisi.

2. Členské státy sdělí Komisi znění vnitrostátních právních předpisů, které přijmou v oblasti působnosti této směrnice.

Článek 16

Tato směrnice je určena členskými státy.

V Bruselu dne 15. července 1980.

Za Radu

předseda

J. SANTER

PŘÍLOHA I

MEZNÍ HODNOTY PRO OXID SIŘIČITÝ A SUSPENDOVANÉ ČÁSTICE

(Měřené metodou černého kouře)

TABULKA A

Mezní hodnoty pro oxid siřičitý v $\mu\text{g}/\text{m}^3$ s přiřazenými hodnotami pro suspendované částice (měřenými metodou černého kouře ⁽¹⁾ v $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Referenční období	Mezní hodnota pro oxid siřičitý	Přiřazená hodnota pro suspendované částice
Rok	80 (medián denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)	> 40 (medián denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)
	120 (medián denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)	≤ 40 (medián denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)
Zima (1. října až 31. března)	130 (medián denních průměrných hodnot měřených v průběhu zimy)	> 60 (medián denních průměrných hodnot měřených v průběhu zimy)
	180 (medián denních průměrných hodnot měřených v průběhu zimy)	≤ 60 (medián denních průměrných hodnot měřených v průběhu zimy)
Rok (sestavený z měřicích období 24 hodin)	250 ⁽²⁾ (98. percentil všech denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)	> 150 (98. percentil všech denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)
	350 ⁽²⁾ (98. percentil všech denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)	≤ 150 (98. percentil všech denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)

⁽¹⁾ Výsledky měření černého kouře zjištěné metodou OECD byly převedeny na gravimetrické jednotky podle OECD (viz přílohu III).

⁽²⁾ Členské státy musí přijmout všechna vhodná opatření, aby zajistily, že tato hodnota není překročena ve více než třech po sobě následujících dnech. Navíc se musí členské státy snažit o to, aby předcházely a omezovaly případy, ve kterých byla tato hodnota překročena.

TABULKA B

Mezní hodnoty pro suspendované částice (měřené metodou černého kouře ⁽¹⁾) v $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Referenční období	Mezní hodnota pro suspendované částice
Rok	80 (medián denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)
Zima (1. října až 31. března)	130 (medián denních průměrných hodnot měřených v průběhu zimy)
Rok (sestavěný z měřicích období 24 hodin)	250 ⁽²⁾ (98 % percentil všech denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)

⁽¹⁾ Výsledky měření černého kouře zjištěné metodou OECD byly převedeny na gravimetrické jednotky podle OECD (viz přílohu III).

⁽²⁾ Členské státy musí přijmout všechna vhodná opatření, aby zajistily, že tato hodnota není překročena ve více než třech po sobě následujících dnech. Navíc se musí členské státy snažit o to, aby předcházely a omezovaly případy, ve kterých byla tato hodnota překročena.

PŘÍLOHA II

SMĚRNÉ HODNOTY PRO OXID SIŘIČITÝ A SUSPENDOVANÉ ČÁSTICE

(Měření metodou černého kouře)

TABULKA A

Směrné hodnoty pro oxid siřičitý v $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Referenční období	Směrná hodnota pro oxid siřičitý
Rok	40 až 60 (aritmetický průměr denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)
24 hodin	100 až 150 (denní průměrná hodnota)

TABULKA B

Směrné hodnoty pro suspendované částice (měřené metodou černého kouře ⁽¹⁾) v $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Referenční období	Směrná hodnota pro suspendované částice
Rok	40 až 60 (aritmetický průměr denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)
24 hodin	100 až 150 (denní průměrná hodnota)

⁽¹⁾ Výsledky měření černého kouře zjištěné metodou OECD byly převedeny na gravimetrické jednotky podle OECD (viz přílohu III).

PŘÍLOHA III

REFERENČNÍ METODY ODBĚRU VZORKŮ A ROZBORU POUŽÍVANÉ V RÁMCI TÉTO SMĚRNICE**A. OXID SIŘIČITÝ**

Referenční metoda odběru vzorků pro stanovení oxidu siřičitého používá zařízení popsané v mezinárodní normě ISO-4219, první vydání 1979/09/15. Doba odběru vzorků je obvykle 24 hodin.

Referenční metoda rozboru je podrobně popsána v příloze V; je založena na návrhu mezinárodní normy ISO DP-6767 ve znění z února 1979: „Kvalita ovzduší – Stanovení hmotnostní koncentrace oxidu siřičitého ve venkovním ovzduší – tetrachlorortuňan (TCM)/pararosanilin“. Tato metoda rozboru je založena na principu kolorimetrické reakce s pararosanilinem.

B. SUSPENDOVANÉ ČÁSTICE

Pro stanovení černého kouře a jeho převedení na gravimetrické jednotky se za referenční metodu považuje metoda normalizovaná pracovní skupinou OECD pro metody měření znečištění ovzduší a způsoby pozorování (1964).

Pro výše uvedené metody normalizované v rámci ISO a OECD se považují za závazné jazykové verze zveřejněné těmito organizacemi a ostatní verze, u kterých Komise potvrdí, že jsou s nimi v souladu.

PŘÍLOHA IV

MEZNÍ HODNOTY PRO OXID SIŘIČITÝ A SUSPENDOVANÉ ČÁSTICE (MĚŘENÉ GRAVIMETRICKOU METODOU) PLATNÉ V RÁMCI ČL. 10 ODS. 2

TABULKA A

Mezní hodnoty pro oxid siřičitý v $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Referenční období	Mezní hodnota pro oxid siřičitý
Rok	140 (aritmetický průměr třicetiminutových hodnot měřených v průběhu roku)
Rok (sestavený z měřicích období 30 minut)	400 (95 % percentil všech třicetiminutových hodnot měřených v průběhu roku)

TABULKA B

Mezní hodnoty pro suspendované částice (měřené gravimetrickou metodou popsanou v bodu ii) níže) v $\mu\text{g}/\text{m}^3$

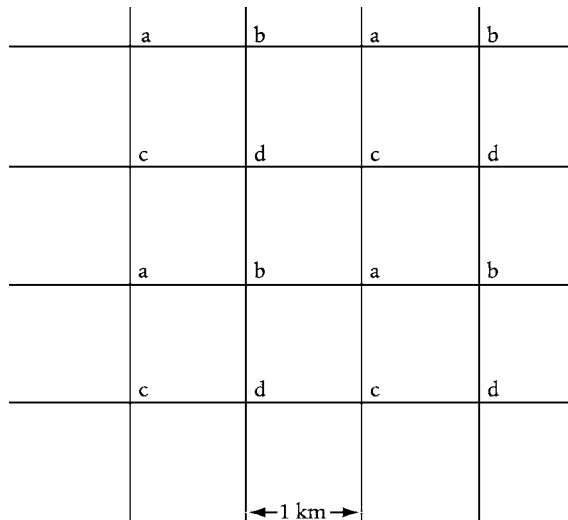
Referenční období	Směrná hodnota pro suspendované částice
Rok	150 (aritmetický průměr denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)
Rok (sestavený z měřicích období 24 hodin)	300 (95 % percentil všech denních průměrných hodnot měřených v průběhu roku)

Metody odběru vzorků a rozboru platné v rámci čl. 10 odst. 2 jsou tyto:**i) Oxid siřičitý**

— *Metoda odběru vzorků:* měřicí stanice umožňující „náhodný“ odběr vzorků se používají v síti měřicích bodů např. podle obrázku 1. V každém bodu sítě se ročně odebírá nejméně 13 vzorků mezi 8.00 a 16.00 hodin v pracovních dnech. Různé vzorky se odebírají nepřetržitě po dobu 30 minut v pravidelných intervalech v průběhu roku, např. takto:

První den se vzorky odebírají v bodech označených „a“ na obrázku 1, druhý den v bodech označených „b“, třetí den v bodech označených „c“ a čtvrtý den v bodech označených „d“. Tento odběr vzorků se opakuje pro každý bod v intervalech čtyř týdnů pro různá období 30 minut zvolená „náhodně“.

- Doba vyhodnocování: 1 rok,
- počet měřicích bodů: 16 v síti,
- doba odběru vzorků: 30 minut nepřetržitě mezi 8.00 a 16.00 hodin v pracovních dnech,
- počet odběrů pro měřicí bod: nejméně 13,
- celkový počet odběru vzorků: nejméně 208.



Obrázek 1

Schéma odběru vzorků

— *Metoda rozboru:* referenční metoda podle přílohy III. Používá se postup podle čl. 10 odst. 1.

ii) Suspendované částice

— *Metoda odběru vzorků:*

1. Suspendované částice se shromažďuje na membránovém filtru nebo filtru ze skelných vláken.
2. Zařízení pro odběr vzorků je tvořeno:
 - filtrem,
 - držákem filtru,
 - pumpou,
 - objemovým plynoměrem.
3. Zařízení pro odběr vzorků neobsahuje frakcionační systém.
4. Doba odběru vzorků je 24 hodin.
5. Filtr je chráněn proti přímé sedimentaci prachu a přímému vlivu atmosférických podmínek.
6. Používané filtry by měly mít účinnost větší než 99 % pro prach o aerodynamickém průměru 0,3 μm .
7. Rychlost proudění vzduchu na povrchu filtru je mezi 33 a 55 cm/s včetně. Snížení rychlosti po dobu odběru vzorků nesmí překročit 5 % pro filtry ze skelných vláken nebo 25 % pro membránové filtry.
8. Počet odběrů vzorků v průběhu roku je nejméně 100 a jsou rovnoměrně rozloženy na celé období.

— *Metoda rozboru:*

- a) Rozbor se provádí vážením.
- b) 1. Membránové filtry musí být před a po odběru vzorků uvedeny do náležitého stavu, tj. umístěny do prostředí o konstantní teplotě mezi 90 a 100 $^{\circ}\text{C}$ na dvě hodiny a poté do exsikátoru na dvě hodiny před vážením.
- b) 2. Filtry ze skelných vláken musí být před a po odběru vzorků uvedeny do náležitého stavu, tj. před vážením umístěny na dobu 24 hodin do atmosféry o 20 $^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkosti 50 %.

PŘÍLOHA V

REFERENČNÍ METODA ROZBORU PRO OXID SIŘIČITÝ

Kvalita ovzduší – Stanovení hmotnostní koncentrace oxidu siřičitého ve venkovním ovzduší –tetrachlorortuťnataová (TCM)/pararosanilinová metoda

1. PŘEDMĚT

Tento návrh mezinárodní normy stanoví spektrofotometrickou metodu pro stanovení hmotnostní koncentrace oxidu siřičitého ve venkovním ovzduší. Norma obsahuje metody pro odběr vzorků i rozboru.

2. OBLAST POUŽITÍ

Postupem popsaným v této normě lze stanovit atmosférické koncentrace oxidu siřičitého mezi 7 a 1 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Poznámka

Je-li třeba stanovit vyšší koncentrace, lze použít alikvotní podíly roztoku vzorku nebo menší vzorky vzduchu, než stanoví tato norma. V tomto případě musí být stanovena absorpční účinnost zvláštních systémů pro sledované objemy a koncentrace.

Rušivé vlivy těžkých kovů, oxidů dusíku, ozónu a redukovaných sloučenin síry (např. sulfanu a merkaptanů) jsou eliminovány nebo minimalizovány. Kyselina sírová a sulfáty nepůsobí rušivě. Rušivý vliv oxidu sírového nebyl experimentálně prokázán, protože je v absorpčním roztoku zřejmě hydratizován na kyselinu sírovou.

3. PRINCIP

Měřený vzorek vzduchu je vháněn do roztoku tetrachlorortuťnatanu sodného (TCM) a oxid siřičitý přítomný ve vzduchu je absorbován vytvořením dichlorosiričitanortuťnatanového komplexu.

Roztok vzorku je ošetřen roztokem sulfaminové kyseliny, aby byly zničeny dusitanové aniony vytvořené oxidy dusíku přítomnými ve vzduchu. Poté je ošetřen roztoky formaldehydu a pararosanilinu běleného kyselinou obsahujícího kyselinu fosforečnou na hodnotu pH $1,6 \pm 0,1$.

Pararosanilin, formaldehyd a hydrogensiričitanové aniony reagují a vytvářejí intenzivně zbarvenou pararosanilin-methylsulfonovou kyselinu, která působí jako dvoubarevný indikátor ($\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$ při hodnotě pH $1,6 \pm 0,1$).

Koncentrace oxidu siřičitého se odečítá z kalibrační křivky připravené na základě kalibračních plyných směsí (6.3.1). S ohledem na zařízení, které má laboratoř k dispozici, může být v některých případech účelné nahradit při rutinních kontrolách kalibrační plyné směsí roztoky hydrogensiričitanu sodného o známé koncentraci. Tento postup by však měl být používán pouze po řádné kalibraci permeačním zařízením.

4. ČINIDLA

4.1 Všechna činidla musí být analytické kvality (pro analýsy).

Není-li uvedeno jinak, odkazy na vodu znamenají destilovanou vodu. Voda musí být prostá oxydantů a měla by být pokud možno dvojité destilovaná celoskleněným přístrojem.

4.2 Absorpční roztok: 0,04 mol/l tetrachlorortuťnatanu sodného (TCM).

10,9 g chloridu rtuťnatého, 4,7 g chloridu sodného a 0,07 g dvojsodné soli kyseliny etylendiamintetraoctové (EDTA) rozpustit ve vodě a rozředit na 1 litr.

Roztok je stabilní několik měsíců a při vytvoření sraženiny by měl být vyřazen.

Poznámky

1. Přidaná dávka EDTA eliminuje eventuální rušivé vlivy těžkých kovů do 60 µg železa (III), 10 µg manganu (II), 10 µg chromu (III), 10 µg mědi (II) a 22 µg vanadu (V) v 10 ml absorpčního roztoku.
2. Roztok je vysoce jedovatý a podle toho je třeba s ním zacházet. Metoda pro obnovení rtuti po rozboru je uvedena v příloze C. Je-li absorpčním roztokem potřísněna pokožka, musí být okamžitě omyta vodou.

4.3 Kyselina chlorovodíková, 1 mol/l

86 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové HCl ($\rho = 1,19$ g/ml) rozředit na 1 litr.

4.4 Hydrochlorid parosanilinový, 0,2 % zásobní roztok

0,2 g hydrochloridu parosanilinového $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$ rozpustit ve 100 ml kyseliny chlorovodíkové (4.3).

Poznámka

Hydrochlorid parosanilinový používaný při přípravě zásobního roztoku musí vykazovat čistotu větší než 95 % (viz přílohu D) a maximální absorpci při 540 nm v pufru kyseliny octové/octanu sodného (0,1 mol/l). Absorbance reagenčního blanku by navíc neměla přesahovat 0,10, je-li blank připraven podle postupu uvedeného v oddílu 6.2.

Činidla, která neodpovídají těmto požadavkům, musí být vyřazena nebo vyčištěna. Vyčištění lze provést krystalizací nebo extrakcí (viz přílohu D).

4.5 Kyselina fosforečná, 3 mol/l

205 ml koncentrované kyseliny fosforečné H_3PO_4 ($\rho = 1,69$ g/ml) rozředit vodou na 1 litr.

4.6 Reagenční roztok parosanilinu

20 ml zásobního roztoku hydrochloridu parosanilinového (4.4) a 25 ml kyseliny fosforečné (4.5) pipetovat do odměrné baňky o objemu 250 ml a doplnit vodou po značku.

Toto činidlo je stabilní několik měsíců při skladování v temnotě.

4.7 Formaldehyd, pracovní roztok

5 ml 40 % roztoku formaldehydu HCHO pipetovat do odměrné baňky o objemu 1 litru a doplnit vodou po značku. Připravovat denně.

4.8 Kyselina sulfaminová, 0,6 % pracovní roztok

0,6 g kyseliny sulfaminové NH_2SO_3H rozpustit ve 100 ml vody. Tento roztok je stabilní několik dnů za nepřístupu vzduchu.

4.9 Roztok hydrogensířičitanu sodného, zásobní roztok

0,3 g pyrosířičitanu sodného $Na_2S_2O_5$ rozpustit v 500 ml čerstvě převařené a vychladlé destilované vody (pokud možno dvakrát destilované, odzdušněné vody). Roztok obsahuje 320 až 400 µg ekvivalentů oxidu sířičitého na mililitr. Skutečná koncentrace se stanoví přidáním přebytečného jódu na alikvotní podíl roztoku a zpětnou titrací s normalizovaným roztokem thiosíranu sodného (viz přílohu B).

Roztok je nestabilní.

4.10 Normalizovaný roztok hydrogensířičitanu sodného

Íhned po normalizaci zásobního roztoku hydrogensířičitanu sodného (4.9) pipetovat 2,0 ml roztoku do odměrné baňky o objemu 100 ml a doplnit roztokem tetrachlorortuťnanu sodného (4.2) po značku.

Tento roztok je stabilní 30 dnů při skladování při 5 °C. Při skladování při pokojové teplotě je stabilní pouze jeden den.

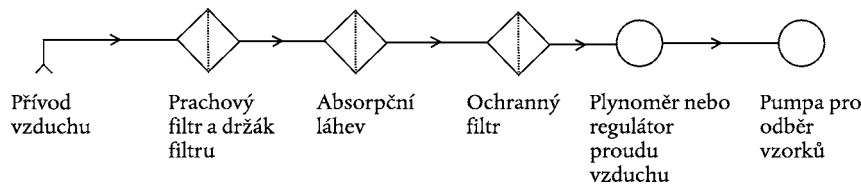
5. ZAŘÍZENÍ

5.1 Zařízení pro odběr vzorků

Zařízení používané pro odběr vzorků je stanoveno v ISO/DIS 4219, Kvalita ovzduší – Stanovení plynných sloučenin síry ve venkovním ovzduší – odběrové zařízení je znázorněno na obrázku 1.

Obrázek 1

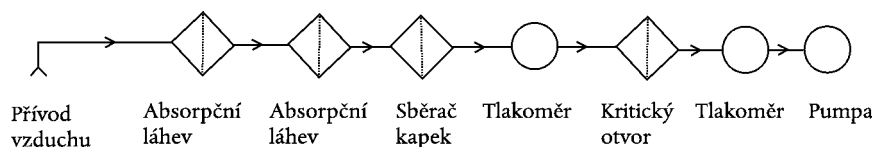
Blokový diagram zařízení pro odběr vzorků



Místo plynoměru lze použít injekční stříkačku jako kritický otvor v termostaticky ovládaném boxu. V tomto případě musí být pumpa schopna dosáhnout poměru $p_d/p_u \leq 0,5$, přičemž p_d a p_u odpovídají tlakům za resp. před stříkačkou (viz 5.5).

Obrázek 2

Zařízení je znázorněno na obrázku 2.



5.2 Absorpční láhve

Přijatelné absorpční láhve by měly mít absorpční účinnost pro oxid siřičitý nejméně 95 %. Příklady vhodných absorpčních láhví jsou uvedeny v příloze A.

Absorpční účinnost kolísá v závislosti na tvaru láhve, velikosti plynových bublin a době jejich kontaktu s roztokem. Může být stanovena vložení druhé absorpční láhve do série k první láhvi v zařízení pro odběr vzorků a určením poměru množství oxidu siřičitého v první láhvi k celkovému množství oxidu siřičitého v obou láhvích. Při práci s miniaturními zařízeními pro odběr vzorků za podmínek uvedených v oddílu 6.1 byla zjištěna absorpční účinnost větší než 98 %.

Použití směsí oxidu siřičitého a vzduchu pro kalibraci podle bodu 6.3.1 dává automaticky absorpční účinnost systému.

5.3 Absorbční zařízení sulfanu

Skleněná trubice naplněná křemičitou vlnou napuštěnou roztokem obsahujícím 0,5 % síranu stříbrného Ag_2SO_4 a 2,5 % hydrogensíranu draselného $KHSO_4$. Napuštění se provádí dvojnásobným prolitím roztoku trubicí a následným vysušením křemičité vlny zahříváním v proudu dusíku.

5.4 Láhve pro odběr vzorků

Polyetylenové láhve o objemu 100 ml pro přenos exponovaných absorpčních roztoků do laboratoře.

5.5 Manometr

Dva manometry s přesností na 1 000 Pa pro měření tlaků při použití kritického otvoru místo plynoměru.

5.6 Spektrofotometr nebo kolorimetr

Spektrofotometr nebo kolorimetr vhodný pro měření absorbance přibližně při 550 nm. U spektrofotometru by měla být používána vlnová délka 548 nm. Při použití kolorimetru by měl mít filtr maximální propustnost přibližně při 550 nm. Problémy s reagenčním blankem mohou nastat u zařízení, které má větší šířku spektrálního pásma než 20 nm.

Při měření absorbance používat pro vzorky a normalizované roztoky stejnou kyvetu. Je-li používáno více kyvet, musí si spektrofotometricky odpovídat.

6. POSTUP

6.1 Odběr vzorků

Umístit 10 ml roztoku TCM (4.2) do absorpční láhve a vložit do systému pro odběr vzorků (obrázek 1). Při odběru vzorků absorpční roztok odstinit od přímého slunečního světla zabalením absorpční láhve do vhodného obalu, např. hliníkové fólie, aby bylo zabráněno rozkládání. Doba a rychlost nasávání závisí na koncentraci oxidu siřičitého ve vzduchu.

U miniaturních zařízení pro odběr vzorků by měla být rychlost nasávání mezi 0,5 l/min a 1 l/min. Minimální množství nasátého vzduchu by mělo být 25 litrů.

Pro dosažení nejlepších výsledků by měla být zvolena taková rychlost nasávání a doba odběru vzorků, aby bylo dosaženo absorpce 0,5–3,0 μg (0,2–1,2 μl při 25 °C a 101,325 kPa) oxidu siřičitého na 1 ml absorpčního roztoku.

Předpokládá-li se přítomnost sulfanu ve vzduchu, musí být odstraněn absorpčním zařízením (5.3). Absorpční zařízení umístit mezi prachový filtr a absorpční láhev.

Po skončení odběru vzorků stanovit objem odebraného vzduchu a zaznamenat atmosférickou teplotu a tlak (7.1, Poznámka). Pokud musí být vzorek před rozborem skladován déle než 24 hodin, udržovat při 5 °C.

Poznámka

Objeví-li se v roztoku vzorku sraženina, je pravděpodobně důsledkem reakce Hg (II) s redukovanou sloučeninou síry. Sraženinu před rozborem odstranit filtrací nebo odstředěním.

6.2 Rozbor

Vzorky musí po odebrání zůstat stát nejméně 20 minut, aby se mohl rozložit nahromaděný ozón. Poté roztok vzorku kvantitativně přemístit do odměrné baňky o objemu 25 ml při použití asi 5 ml vody pro propláchnutí.

Připravit blank umístěním 10 ml neexponovaného absorpčního roztoku (4.2) do odměrné baňky o objemu 25 ml, přidat níže uvedená činidla a odečíst absorbanci proti destilované vodě s použitím kyvet o velikosti 10 mm. Porovnat tuto hodnotu s hodnotou zaznamenanou pro blank, která byla získána při přípravě kalibrační křivky. Rozdíly větší než 10 % mezi dvěma hodnotami znamenají kontaminaci destilované vody nebo činidel nebo rozklad činidel, která musí být v tomto případě nově připravena.

Do každé odměrné baňky přidat 1 ml roztoku kyseliny sulfaminové (4.8) a ponechat reagovat po dobu 10 minut, aby byly odstraněny dusičnany vzniklé z oxidů dusíku. Poté přesně pipetovat 2 ml roztoku formaldehydu (4.7) a 5 ml pararosanilinového činidla (4.6) do baněk. Doplnit po značku čerstvě převařenou a vychladlou destilovanou vodou a umístit do termostatu při teplotě 20 °C. Po 30 až 60 minutách změřit absorbanci vzorku a blanku s destilovanou vodou v referenční kyvetě.

Zbarvený roztok nenechávat v kyvetě, protože by se na stěnách ukládal povlak barviva.

Poznámka

Pevné časové intervaly mezi přidáváním jednotlivých činidel, např. jedna minuta, zajišťují lepší reprodukovatelnost barevného vývoje.

Roztoky s absorbancemi přesahujícími absorbanci nejvyšší koncentrace použité pro kalibraci mohou být až šestkrát zředěny reagenčním blankem, aby bylo možné odečítat na stupnici. Tento odečet je však pouze informační v rozsahu ± 10 % skutečné absorpční hodnoty.

6.3 Kalibrace

6.3.1 Kalibrace se směsí oxidu dusíku a vzduchu

Směsi oxidu dusíku a vzduchu se připravují v souladu s ISO/DIS 6349.

Pro přípravu kalibrační křivky, která je grafickým znázorněním absorpce v závislosti na koncentraci oxidu siřičitého, je třeba nejméně čtyř různých úrovní koncentrace oxidu siřičitého v rozsahu předepsaném v oddílu 2.

Postup odběru vzorků a postup rozboru, které jsou popsány v oddílech 6.1 a 6.2 v uvedeném pořadí, se používají pro všechny kalibrační plynné směsi. Absorpční hodnoty se zaznamenávají proti příslušným koncentracím oxidu siřičitého a připraví se kalibrační křivka.

6.3.2 Kalibrace s roztokem hydrogensířičitanu sodného

Odstupňovaná množství normalizovaného roztoku hydrogensířičitanu sodného (4.10) – 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 a 5,0 ml – pipetovat do řady odměrných baněk o objemu 25 ml. Přidat dostatečné množství roztoku tetrachlorortuňatanu sodného (4.2) do všech baněk, aby byl objem zvětšen přibližně na 10 ml. Poté přidat činidla podle oddílu 6.2. Změřit absorpenci s destilovanou vodou v referenční kyvetě. Pro větší přesnost je třeba používat lázeň s konstantní teplotou. Teplota při kalibraci by se neměla lišit od teploty při rozboru o více než ± 1 °C.

Zaznamenat absorpenci roztoků (jako souřadnice) proti mikrogramům oxidu siřičitého stanoveným v souladu s přílohou B. Je získána lineární závislost. Průsečík přímky, která nejlépe odpovídá naměřeným bodům, s vertikální osou je obvykle v rámci 0,02 absorpčních jednotek blanku (norma nula), jsou-li použity kyvety o velikosti 10 mm. Zjistit kalibrační faktor (převrácená hodnota stoupání přímky). Tento kalibrační faktor lze použít pro výpočet výsledků, nenastanou-li žádné výrazné změny teploty nebo pH. Pro každou řadu stanovení se doporučuje alespoň jeden kontrolní vzorek, aby byla zaručena spolehlivost tohoto faktoru.

7. VYJÁDŘENÍ VÝSLEDKŮ

7.1 Výpočet

Hmotnostní koncentrace oxidu siřičitého se stanoví takto:

$$\text{SO}_2 = \frac{f(a_s - a_b)}{V}$$

přičemž:

SO_2 = hmotnostní koncentrace oxidu siřičitého v mikrogramech na metr krychlový

f = kalibrační faktor (viz 6.3.2)

a_s = absorpance roztoku vzorku

a_b = absorpance blanku

V = objem odebraného vzduchu v metrech krychlových

Poznámka

Je-li třeba stanovit hmotnostní koncentraci oxidu siřičitého za referenčních podmínek (25 °C, 1 bar), musí být objem odebraného vzduchu V nahrazen příslušnou hodnotou objemu za referenčních podmínek, V_R :

$$V_R = \frac{298 V p}{273 + T}$$

přičemž:

p = barometrický tlak, v barech

T = teplota vzorku vzduchu, ve °C.

7.2 Mez detekce

Mez detekce oxidu siřičitého v 10 ml zkušebního roztoku TCM je mezi 0,2 a 1,0 μg (vzhledem k dvojnásobné standardní odchylce). To odpovídá hmotnostní koncentraci oxidu siřičitého mezi 7 a 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,002–0,011 ppm) ve vzorku vzduchu o objemu 30 litrů (např. jednodinový odběr vzorků při 0,5 l/min).

7.3 Přesnost a správnost

Pro řadu koncentrací oxidu siřičitého nebyla dosud správnost a přesnost metody stanovena s dostatečnou jistotou a také není známa absolutní účinnost odběru pro široké spektrum možných systémů odběru vzorků a testování.

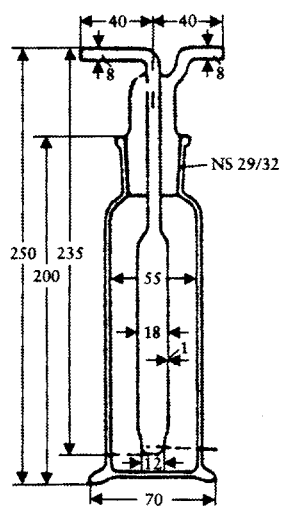
Relativní standardní odchylka srovnatelné metody TCM pro replikaci byla stanovena na 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ při koncentraci 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ⁽¹⁾.

8. LITERATURA

⁽¹⁾ H. C. McKee, R. E. Childers, O. Saenz: Collaborative Study of Reference Method for Determination of Sulphur Dioxide in the Atmosphere (Pararosaniline Method). Contract CPA 70-40, SwRI Project 21-2811. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., září 1971.

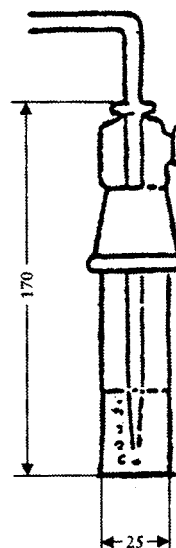
PŘÍLOHA A

MODELY ABSORBČNÍCH ZAŘÍZENÍ



Muenkeho láhev

75 ml čtyři otvory, jeden ve dně, každý
Ø 1,5

Miniaturní zařízení
pro odběr vzorků

PŘÍLOHA B

NORMALIZACE ZÁSObNÍHO ROZTOKU HYDROGENSIŘIČITANU SODNÉHO (4.9)

B.1 Činidla

B.1.1 Roztok jódu, 0,05 mol/l

Zásobní roztok

Odvážit 12,7 g jódu I₂, umístit do kádinky o objemu 250 ml, přidat 40 g jodidu draselného KI a 25 ml vody. Míchat, dokud se vše nerozpustí, a přemístit roztok kvantitativně do odměrné baňky o objemu 1 litru. Rozředit vodou po značku.

B.1.2 Pracovní roztok jódu, přibližně 0,005 mol/l

Rozředit 50 ml zásobního roztoku jódu (B.1.1) na 500 ml vodou.

B.1.3 Indikační roztok škrobu, 0,2 %

Rozetřít 0,4 g rozpustného škrobu a 0,002 g jodidu rtuťnatého HgI₂ (konzervant) s trochou vody a pastu pomalu přidat do 200 ml vroucí vody. Udržovat ve varu, dokud není roztok čistý, vychladit a přemístit do uzavíratelné sklenice.

B.1.4 Roztok thiosíranu sodného, přibližně 0,1 mol/l

Rozpustit 25 g thiosíranu sodného Na₂S₂O₃ · 5 H₂O v 1 litru čerstvě převařené a destilované vody a k roztoku přidat 0,1 g uhličitanu sodného. Roztok před normalizací ponechat stát jeden den.

Pro normalizaci odvážit 1,5 g jodičnanu draselného KIO₃, primárního standardu, sušeného při 180 °C, do odměrné baňky o objemu 500 ml a rozředit vodou po značku. Do baňky s jódem o objemu 500 ml pipetovat 50 ml roztoku jodičnanu. Přidat 2 g jodidu draselného a 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové rozředěné 1:10. Odměrnou baňku zazátkovat. Po pěti minutách titrovat s roztokem thiosíranu sodného až do bledě žluté barvy. Přidat 5 ml škrobového indikátoru a dokončit titraci. Stanovit molaritu roztoku thiosíranu sodného M takto:

$$M = \frac{\text{g KIO}_3 \times 10^3 \times 0,1}{\text{ml roztoku thiosíranu sodného} \times 35,67}$$

B.1.5 Roztok thiosíranu sodného, přibližně 0,01 mol/l

Rozředit 50,0 ml roztoku thiosíranu sodného (B.1.4) vodou na 500 ml a zamíchat. Roztok není stabilní a musí být čerstvě připraven v den, kdy se má používat, rozředěním normalizovaného roztoku thiosíranu sodného (B.1.4).

B.2 Postup

Do baňky o objemu 500 ml nalít 25 ml vody a do této baňky (zde označené jako baňka A/blank) pipetovat 50 ml roztoku jódu (B.1.2). Do druhé baňky o objemu 500 ml pipetovat 25 ml zásobního roztoku hydrogensířičitanu sodného (4.9) a do této baňky (zde označené jako baňka B/vzorek) pipetovat 50 ml roztoku jódu (B.1.2). Baňky zazátkovat a ponechat reagovat po dobu pěti minut. Pomocí byrety obsahující roztok thiosíranu sodného (B.1.5) titrovat postupně každou baňku až do bledě žluté barvy. Poté přidat 5 ml škrobového roztoku (B.1.3) a pokračovat v titraci, dokud modrá barva nezmizí. Stanovit koncentraci oxidu siřičitého v zásobním roztoku hydrogensířičitanu sodného (4.9):

$$\text{SO}_2(\mu\text{g} / \text{ml}) = \frac{(A - B) \times M \times K}{V}$$

A = vzorku, v mililitrech objem roztoku thiosíranu sodného (B.1.5) potřebného pro titraci

B = blanku, v mililitrech objem roztoku thiosíranu sodného (B.1.5) potřebného pro titraci

M = blanku, v mililitrech molarita roztoku thiosíranu sodného (= 0,01)

K = mikroekvivalentní hmotnost pro oxid siřičitý (= 32,030)

V = odebraný zásobní roztok hydrogensířičitanu sodného, v mililitrech.

Koncentrace oxidu siřičitého ve standardním roztoku hydrogensířičitanu (4.10) se vypočte vydělením výsledku 50.

PŘÍLOHA C

ODSTRANĚNÍ RTUTI ZE ZBYTKOVÝCH ROZTOKŮ

Tato příloha popisuje metodu odstranění rtuti ze zbytkových roztoků při používání absorpčního roztoku (4.2).

C.1 Činidla

- C.1.1 Roztok hydroxidu sodného, přibližně 400 g NaOH na litr
- C.1.2 Peroxid vodíku H₂O₂, přibližně 30 %, technické kvality
- C.1.3 Sulfid sodný Na₂S . 9 H₂O, technické kvality

C.2 Postup

Zbytkové roztoky, jejichž obsah rtuti je příliš vysoký, aby je bylo možné vylít do odpadu, slít do polyetylenové nádoby o objemu asi 50 litrů. Je-li slitý objem přibližně 40 litrů, přidat za promíchávání roztoku probubláváním vzduchu v uvedeném pořadí dostatečný objem roztoku hydroxidu sodného (C.1.1) pro neutralizaci a poté dalších 400 ml. Přidat 100 g sulfidu sodného (C.1.3) a po 10 minutách zvolna 400 ml roztoku peroxidu vodíku (C.1.2).

Směs ponechat stát 24 hodin a poté odsát a odstranit čirou kapalinu. Zbytek přemístit do jiné nádoby.

PŘÍLOHA D

VLASTNOSTI A ČIŠTĚNÍ HYDROCHLORIDU PARAROSANILINOVÉHO

D.1 **Ověření čistoty činidla**

Rozředit 1 ml roztoku PRA (4.4) destilovanou vodou na 100 ml. Přemístit 5 ml do odměrné baňky o objemu 50 ml a přidat 5 ml roztoku pufru 0,1 M kyseliny octové/octanu sodného. Zředit vodou po značku a zamíchat.

Počkat jednu hodinu a poté změřit absorbanci roztoku ve spektrometru při 540 nm v kyvetě o velikosti 10 mm.

Stanovit koncentraci pararosnilinu (PRA) takto:

$$\% \text{ PRA} = \frac{\text{absorbance} \times K}{100 \text{ mg}}$$

příčemž:

$K = 21\,300$.

Je-li čistota pararosnilinu nižší než 95 %, musí být činidlo vyčištěno jedním z postupů uvedených v D.2 a D.3.

D.2 **Čištění extrakcí**

V dělicí nálevce o objemu 250 ml vyvážit 100 ml 1-butanolu a 100 ml 1M HCl. Do kádinky odvážit 0,1 g hydrochloridu pararosnilinového (PRA). Přidat 50 ml vyvážené kyseliny a několik minut ponechat stát. Do dělicí nálevky o objemu 125 ml umístit 50 ml vyváženého 1-butanolu. Přemístit do nálevky roztok kyseliny obsahující barvivo a extrahovat. Fialová nečistota přejde do organické fáze. Přemístit spodní (vodnou) fázi do jiné dělicí nálevky a přidat dávky 20 ml 1-butanolu. To obvykle postačí pro odstranění téměř veškeré fialové nečistoty, která přispívá k reagenčnímu blanku. Objevuje-li se fialová nečistota ve fázi 1-butanolu ještě po pěti extrakcích, odstranit tuto dávku barviva.

Po konečné extrakci filtrovat vodnou fázi bavlněnou zátkou do odměrné baňky o objemu 50 ml a doplnit 1 M HCl po značku. Toto zásobní činidlo je žlutavě červené.

Poznámka

Některé dávky 1-butanolu obsahují oxidanty, které reagují na oxid siřičitý. Provéřit protřepáním 20 ml 1-butanolu s 5 ml 15 % roztoku jodidu draselného. Objeví-li se v alkoholové fázi žlutá barva, predestilovat 1-butanol z oxidu stříbrného.

D.3 **Čištění rekrystalizací**

Rozpustit 1 g hydrochloridu pararosnilinového ve 250 ml 2,5 M kyseliny chlorovodíkové. Ponechat roztok stát po dobu dvou hodin při pokojové teplotě. Po filtraci se pararosnilin znovu vysráží přidáním malého přebytku roztoku hydroxidu sodného 2,5 M.

Sraženinu odstranit filtrační nálevkou (pórovitost 3). Filtrát by měl být bezbarvý. Sraženinu promýt destilovanou vodou, aby byl odstraněn přebytečný hydroxid sodný a vzniklý chlorid sodný.

Rozpustit sraženinu v 70 ml metylalkoholu zahřátého na bod varu a konečně přidat 300 ml vody v teplotě 80 °C. Roztok ponechat stát při pokojové teplotě. Pararosnilin se pomalu sráží. Výtěžek rekrystalizace je asi 64 %. Pararosnilin tmavne mezi 200 a 205 °C a rozkládá se při 285 °C.

Literatura

H. G. C. King a U. G. Pruden: The determination of sulphur dioxide with rosoline dyes. *Analyst* 94, 43–48 (1969).