

RÅDETS DIREKTIV

af 15. juli 1980

om grænseværdier og vejledende værdier for luftkvaliteten med hensyn til svovldioxid og svævestøv

(80/779/EØF)

RÅDET FOR DE EUROPÆISKE
FÆLLESSKABER HAR —

under henvisning til traktaten om oprettelse af Det europæiske økonomiske Fællesskab, særlig artikel 100 og 235,

under henvisning til forslag fra Kommissionen,

under henvisning til udtalelse fra Europa-Parlamentet ⁽¹⁾,

under henvisning til udtalelse fra Det økonomiske og sociale Udvalg ⁽²⁾, og

ud fra følgende betragtninger:

De europæiske Fællesskabers handlingsprogrammer på miljøområdet af 1973 ⁽³⁾ og af 1977 ⁽⁴⁾ tager først og fremmest sigte på en aktion mod svovldioxid og svævestøv, dels på grund af disse stoffers giftighed, dels på grund af den nuværende viden om deres indvirkning på menneskets sundhed og miljøet;

forskel mellem medlemsstaternes allerede gældende bestemmelser — eller bestemmelser, som er under udarbejdelse — vedrørende svovldioxid og svævestøv kan fremkalde ulige konkurrencevilkår og følgelig indvirke direkte på det fælles markeds funktion; der må derfor på dette område foretages indbyrdes tilnærmelse af medlemsstaternes lovgivning i henhold til traktatens artikel 100;

en af Det europæiske økonomiske Fællesskabs vigtigste opgaver er at fremme en harmonisk udvikling af den økonomiske virksomhed i Fællesskabet som helhed og en varig og afbalanceret ekspansion; denne opgave vil kun kunne løses, hvis forurening og gener bekæmpes, og hvis livskvaliteten og miljøbeskyttelsen forbedres; da traktaten ikke indeholder den fornødne hjemmel hertil, bør traktatens artikel 235 tages i anvendelse;

med henblik på at beskytte især menneskets sundhed bør der for disse to forurenende stoffer fastsættes grænseværdier, der ikke må overskrides på medlemsstaternes område i bestemte perioder; disse værdier bør bygge på resultaterne af det arbejde, der er udført inden for rammerne af WHO, navnlig vedrørende de forhold mellem doser og virkninger, der er fastlåst for svovldioxid og svævestøv taget under ét;

da der er fare for, at disse grænseværdier trods de trufne foranstaltninger ikke kan overholdes i visse områder, bør der kunne indrømmes medlemsstaterne tidsbegrænsede undtagelser, forudsat at de forelægger Kommissionen planer til gradvis forbedring af luftens kvalitet i disse områder;

der bør fastsættes vejledende værdier, der skal tjene til langsigtet beskyttelse af sundheden og miljøet på lang sigt og udgøre referencepunkter for indførelse af særlige ordninger inden for områder, der udpeges af medlemsstaterne;

de foranstaltninger, der træffes i medfør af dette direktiv, skal være økonomisk gennemførlige og forenelige med en afbalanceret udvikling;

der bør indføres en passende kontrol med luftens kvalitet og især med overholdelsen af grænseværdierne, hvorfor medlemsstaterne skal oprette målestationer, hvorigennem de fornødne oplysninger til gennemførelse af dette direktiv skal fremskaffes;

som følge af forskellige prøveudtagnings- og analysemetoder i medlemsstaterne bør det under visse omstændigheder være muligt at anvende andre prøveudtagnings- og målemetoder end de referencemetoder, der er foreskrevet i direktivet;

da nogle medlemsstater anvender særlige prøveudtagnings- og analysemetoder, som ikke uden videre kan korreleres med referencemetoderne, må der i direktivet angives forskellige grænseværdier, som skal overholdes når disse metoder anvendes; vedkommende medlemsstater bør også foretage sideløbende målinger under anvendelse af referencemetoderne foruden deres egne målemetoder på en række repræsentative målestationer;

⁽¹⁾ EFT nr. C 83 af 4. 4. 1977, s. 44.

⁽²⁾ EFT nr. C 204 af 30. 8. 1976, s. 34.

⁽³⁾ EFT nr. C 112 af 20. 12. 1973, s. 1.

⁽⁴⁾ EFT nr. C 139 af 13. 6. 1977, s. 1.

Kommissionen bør forelægge yderligere forslag på baggrund af disse sideløbende målinger og for at undgå bestemmelser, som kan give anledning til forskelsbehandling;

en videreudvikling af referencemetoderne for prøveudtagning og analyse i dette direktiv kan være ønskelig på baggrund af den tekniske og videnskabelige udvikling, der er sket på dette område; for at lette iværksættelsen af det dertil nødvendige arbejde bør der fastsættes en fremgangsmåde for etablering af et snævert samarbejde mellem medlemsstaterne og Kommissionen inden for Udvalget for tilpasning til den videnskabelige og tekniske Udvikling —

UDSTEDT FØLGENDE DIREKTIV:

Artikel 1

Formålet med dette direktiv er at fastsætte grænseværdier (bilag I) og vejledende værdier (bilag II) for svovldioxid og svævestøv i luften samt at fastsætte betingelserne for deres anvendelse med henblik på at forbedre:

— beskyttelsen af menneskets sundhed;

— beskyttelsen af miljøet.

Artikel 2

1. Ved grænseværdier forstås:

- koncentrationer af svovldioxid og svævestøv taget under ét i overensstemmelse med tabel A i bilag I samt
- koncentrationer af svævestøv taget for sig i overensstemmelse med tabel B i bilag I,

der ikke må overskrides på medlemsstaternes område som helhed i bestemte perioder og på de i følgende artikler fastsatte betingelser, især med henblik på at beskytte menneskets sundhed.

2. Ved vejledende værdier forstås de i bilag II anførte koncentrationer af svovldioxid og svævestøv målt i bestemte perioder med henblik på at tjene

- til beskyttelse af sundheden og miljøet på lang sigt;
- som referencepunkter for indførelse af særlige ordninger inden for områder, som udpeges af medlemsstaterne.

Artikel 3

1. Medlemsstaterne træffer de nødvendige foranstaltninger, for at koncentrationerne af svovldioxid og svævestøv i luften fra den 1. april 1983 ikke er højere end de grænseværdier, der er anført i bilag I, dog med forbehold af bestemmelserne i det følgende.

2. Når en medlemsstat skønner, at koncentrationerne af svovldioxid og svævestøv i luften, trods de trufne foranstaltninger efter den 1. april 1983 vil kunne overskride de i bilag I anførte grænseværdier i visse områder, underretter den Kommissionen herom inden den 1. oktober 1982.

Den tilsender samtidig Kommissionen planer til gradvis forbedring af luftens kvalitet i disse områder. Disse planer, der udarbejdes på grundlag af relevante oplysninger om forureningens art, årsag og udvikling, skal navnlig indeholde en beskrivelse af de foranstaltninger, der er truffet eller skal træffes, samt de procedurer, der er blevet iværksat eller skal iværksættes af medlemsstaten. Disse foranstaltninger og procedurer skal hurtigst muligt og senest inden den 1. april 1993 bringe koncentrationerne af svovldioxid og svævestøv i luften inden for disse områder ned på de i bilag I anførte grænseværdier eller derunder.

Artikel 4

1. I områder, hvor medlemsstaten skønner, at det er nødvendigt at begrænse eller hindre en forudselig forøgelse af forurening forårsaget af svovldioxid og svævestøv som følge af en ny udvikling af navnlig bymæssig eller industriel karakter, fastsætter medlemsstaten værdier, som skal være lavere end grænseværdierne i bilag I, idet den som referencepunkt tager de vejledende værdier i bilag II.

2. I de områder inden for en medlemsstats territorium, hvor medlemsstaten skønner det nødvendigt at indføre en særlig beskyttelse af miljøet, fastsætter den værdier, der generelt er lavere end de vejledende værdier i bilag II.

3. Medlemsstaterne underretter Kommissionen om de værdier, frister og tidsplaner, som de har fastsat for de i stk. 1 og 2 omhandlede områder, samt om de eventuelle relevante foranstaltninger, som de har truffet.

Artikel 5

Ud over de i artikel 3, stk. 1, og artikel 4, stk. 1, omhandlede bestemmelser bestræber medlemsstaterne sig på, ud fra ønsket om yderligere foranstaltninger til beskyttelse af sundheden og miljøet, at nærme sig de vejledende værdier i bilag II, hvor de målte koncentrationer ligger over disse værdier.

Artikel 6

Medlemsstaterne opretter målestationer, hvorigennem de fornødne oplysninger til gennemførelse af dette direktiv skal fremskaffes, især i de områder, hvor der er fare for, at de i artikel 3, stk. 1, omhandlede grænseværdier nås eller overskrides, samt i de i artikel 3, stk. 2, omhandlede områder; stationerne skal placeres på de steder, hvor forureningen formodes at være kraftigst, og hvor de målte koncentrationer er repræsentative for de lokale forhold.

Artikel 7

1. Fra dette direktivs ikrafttræden giver medlemsstaterne senest seks måneder efter udløbet (der er fastsat til den 31. marts) af den årlige referenceperiode Kommissionen meddelelse om de tilfælde, hvor grænseværdierne i bilag I er overskredet, og om de målte koncentrationer.
2. De giver ligeledes senest ét år efter udløbet af den årlige referenceperiode Kommissionen meddelelse om årsagerne til disse overskridelser samt om, hvilke foranstaltninger de har truffet for at undgå gentagelser.
3. Medlemsstaterne giver endvidere på anmodning af Kommissionen disse oplysninger om koncentrationer af svovldioxid og svævestøv i de områder, de har udpeget i medfør af artikel 4, stk. 1 og 2.

Artikel 8

Kommissionen offentliggør hvert år en sammenfattende rapport om gennemførelsen af dette direktiv.

Artikel 9

Anvendelse af foranstaltninger truffet i medfør af dette direktiv må ikke føre til en væsentlig forringelse af luftens kvalitet på steder, hvor niveauet for forurening forårsaget af svovldioxid og svævestøv, konstateret på tidspunktet for dette direktivs iværksættelse, er lavt i forhold til de i bilag I anførte grænseværdier.

Artikel 10

1. Ved gennemførelse af dette direktiv anvender medlemsstaterne enten de i bilag III nævnte referencemetoder for prøveudtagning og analyse eller enhver anden prøveudtagnings- og analysemetode, for hvilken medlemsstaterne over for Kommissionen med regelmæssige mellemrum godtgør:

— enten at de derved opnåede resultater i tilstrækkelig grad svarer til dem, der opnås ved hjælp af referencemetoden

— eller at der fra målinger foretaget sideløbende med referencemetoden på en række repræsentative målestationer udvalgt i henhold til kravene i artikel 6 foreligger bevis for et rimeligt stabilt forhold mellem de resultater, der opnås ved at bruge denne metode, og de resultater, der opnås ved at bruge referencemetoden.

2. Med forbehold af bestemmelserne i dette direktiv kan en medlemsstat i afventen af Rådets afgørelse om de i stk. 4 nævnte forslag fra Kommissionen også anvende den kombination af prøveudtagnings- og analysemetoder, som er fastsat i bilag IV, og de ligeledes i bilag IV fastsatte værdier i forbindelse med disse metoder i stedet for grænseværdierne i bilag I.

3. En medlemsstat, som beslutter at anvende bestemmelserne i stk. 2, skal dog foretage sideløbende målinger på en række repræsentative målestationer udvalgt i henhold til kravene i artikel 6 for yderligere at undersøge den tilsvarende nøjagtighed af grænseværdierne i bilag IV og bilag I. Resultaterne af disse sideløbende målinger, herunder især de tilfælde hvor grænseværdierne i bilag I er blevet overskredet, og de målte koncentrationer sendes regelmæssigt og mindst 2 gange om året til Kommissionen med henblik på optagelse i den i artikel 8 omhandlede årlige rapport.

4. Kommissionen aflægger efter fem år, og inden seks år efter udløbet af den i artikel 15, stk. 1, omhandlede frist på fireogtyve måneder rapport til Rådet om resultaterne af de sideløbende målinger foretaget i henhold til stk. 3 og fremsætter især under hensyn til disse resultater og nødvendigheden af at undgå diskriminerende bestemmelser forslag vedrørende stk. 2 og bilag IV. Kommissionen anfører i den i artikel 8 omhandlede rapport, om den har konstateret gentagne tilfælde af væsentlig overskridelse af grænseværdierne i bilag I.

5. Kommissionen foretager på udvalgte steder i medlemsstaterne og sammen med disse undersøgelser vedrørende prøveudtagnings- og analysemetoder dels for svovldioxid, dels for sort røg og svævestøv. Disse undersøgelser skal især fremme harmoniseringen af prøveudtagnings- og analysemetoder i forbindelse med disse forurenende stoffer.

Artikel 11

1. Når medlemsstaterne fastsætter værdier for koncentrationer af svovldioxid og svævestøv i luften i overensstemmelse med artikel 4, stk. 1 og 2, i grænseområder, rådfører de sig forinden med hinanden. Kommissionen kan deltage i disse samråd.

2. Når de i bilag I anførte grænseværdier eller de i artikel 4, stk. 1 og 2, omhandlede værdier, om hvilke

der har været samråd i overensstemmelse med stk. 1, overskrides, eller når der er risiko for, at de overskrides som følge af en væsentlig forurening, som stammer fra eller kan stamme fra en anden medlemsstat, rådfører de pågældende medlemsstater sig med hinanden med henblik på afhjælpe denne situation. Kommissionen kan deltage i disse samråd.

Artikel 12

Den i artikel 13 og 14 beskrevne fremgangsmåde for tilpasning af dette direktiv til de tekniske fremskridt angår den senere udvikling af de i bilag III omhandlede referencemetoder for prøveudtagning og analyse. Denne tilpasning må ikke bevirke en direkte eller indirekte ændring af de faktiske koncentrationsværdier i bilag I og II.

Artikel 13

1. Der oprettes for at efterkomme artikel 12 et udvalg for tilpasning af dette direktiv til de videnskabelige og tekniske fremskridt, i det følgende benævnt udvalget, bestående af repræsentanter for medlemsstaterne og med en repræsentant for Kommissionen som formand.
2. Udvalget fastsætter selv sin forretningsorden.

Artikel 14

1. Når der henvises til fremgangsmåden i denne artikel, indbringer formanden sagen for udvalget, enten på eget initiativ eller efter anmodning fra en repræsentant for en medlemsstat.
2. Kommissionens repræsentant forelægger udvalget et udkast til de foranstaltninger, der skal træffes. Udvalget afgiver en udtalelse om dette udkast inden for en frist, som formanden kan fastsætte under hensyn til, hvor meget det pågældende spørgsmål haster. Det udtaler sig med et flertal på 41 stemmer, idet medlemsstaternes

stemmer tildeles vægt efter traktatens artikel 148, stk. 2. Formanden deltager ikke i afstemningen.

3. Kommissionen vedtager de påtænkte foranstaltninger, når de er i overensstemmelse med udvalgets udtalelse.

Når de påtænkte foranstaltninger ikke er i overensstemmelse med udvalgets udtalelse, eller når en sådan udtalelse ikke foreligger, forelægger Kommissionen snarest Rådet et forslag til de foranstaltninger, der skal træffes. Rådet træffer afgørelse med kvalificeret flertal.

Såfremt Rådet ikke har truffet afgørelse inden tre måneder efter, at det har fået forslaget forelagt, vedtager Kommissionen de foreslåede foranstaltninger.

Artikel 15

1. Medlemsstaterne sætter de nødvendige administrative eller ved lov fastsatte bestemmelser i kraft for at efterkomme dette direktiv inden fireogtyve måneder fra dets meddelelse og underretter straks Kommissionen herom.
2. Medlemsstaterne meddeler Kommissionen teksterne til de nationale retsforskrifter, som de udsteder på det område, der er omfattet af dette direktiv.

Artikel 16

Dette direktiv er rettet til medlemsstaterne.

Udfærdiget i Bruxelles, den 15. juli 1980.

På Rådets vegne

J. SANTER

Formand

BILAG I

GRÆNSEVÆRDIER FOR SVOVLDIOXID OG SVÆVESTØV

(Målt ved metoden med sort røg)

SKEMA A.

Grænseværdier for svovldioxid udtrykt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ med de dertil knyttede værdier for svævestøv (målt ved metoden med sort røg ⁽¹⁾) udtrykt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Måleperiode	Grænseværdi for svovldioxid	Den dertil knyttede værdi for svævestøv
År	80 (medianen af døgngennemsnittene målt i løbet af et år)	> 40 (medianen af døgngennemsnittene målt i løbet af et år)
	120 (medianen af døgngennemsnittene målt i løbet af et år)	≤ 40 (medianen af døgngennemsnittene målt i løbet af et år)
Vinter (1. oktober — 31. marts)	130 (medianen af døgngennemsnittene målt i løbet af en vinter)	> 60 (medianen af døgngennemsnittene målt i løbet af en vinter)
	180 (medianen af døgngennemsnittene målt i løbet af en vinter)	≤ 60 (medianen af døgngennemsnittene målt i løbet af en vinter)
År (opdelt i måleperioder på 24 timer)	250 ⁽²⁾ (98-percentil af alle døgngennemsnitsværdierne målt i løbet af et år)	> 150 (98-percentil af alle døgngennemsnitsværdierne målt i løbet af et år)
	350 ⁽²⁾ (98-percentil af alle døgngennemsnitsværdierne målt i løbet af et år)	≤ 150 (98-percentil af alle døgngennemsnitsværdierne målt i løbet af et år)

⁽¹⁾ Resultaterne af målingerne af sort røg udført ifølge OECD-metoden er omregnet til gravimetrisk enheder som beskrevet af OECD (se bilag III nedenfor).

⁽²⁾ Medlemsstaterne skal træffe alle egnede foranstaltninger for at sikre, at denne værdi ikke overskrides i mere end tre dage i træk. Endvidere skal medlemsstaterne bestræbe sig på at forebygge og formindske sådanne overskridelser af denne værdi.

SKEMA B.

Grænseværdier for svævestøv (målt ved metoden med sort røg)⁽¹⁾ udtrykt
i $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Måleperiode	Grænseværdi for svævestøv
År	80 (medianen af døgngennemsnittene målt i løbet af et år)
Vinter (1. oktober – 31. marts)	130 (medianen af døgngennemsnittene målt i løbet af en vinter)
År (opdelt i måleperioder på 24 timer)	250 ⁽²⁾ (98-percentil af alle døgngennemsnitsværdierne målt i løbet af et år)

(¹) Resultaterne af målingerne af sort røg udført ifølge OECD-metoden er omregnet til gravimetrisk enheder som beskrevet af OECD (se bilag III nedenfor).

(²) Medlemsstaterne skal træffe alle egnede foranstaltninger for at sikre, at denne værdi ikke overskrides i mere end tre dage i træk. Endvidere skal medlemsstaterne bestræbe sig på at forebygge og formindske sådanne overskridelser af denne værdi.

BILAG II

VEJLEDENDE VÆRDIER FOR SVOVLDIOXID OG SVÆVESTØV MÅLT VED
(METODEN MED SORT RØG)

SKEMA A

Vejledende værdier for svovldioxid udtrykt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Måleperiode	Vejledende værdi for svovldioxid
År	40–60 (aritmetisk gennemsnit af døgngennemsnitsværdierne målt i løbet af et år)
24 timer	100–150 (døgngennemsnitsværdi)

SKEMA B

Vejledende værdier for svævestøv (målt ved metoden med sort røg ⁽¹⁾)
udtrykt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Måleperiode	Vejledende værdi for svævestøv
År	40–60 (aritmetisk gennemsnit af døgngennemsnitsværdierne målt i løbet af et år)
24 timer	100–150 (døgngennemsnitsværdi)

⁽¹⁾ Resultaterne af målingerne af sort røg udført ifølge OECD-metoden er omregnet til gravimetriske enheder som beskrevet af OECD (se bilag III nedenfor).

*BILAG III***DE REFERENCEMETODER FOR PRØVEUDTAGNING OG ANALYSE, DER SKAL ANVENDES I FORBINDELSE MED DETTE DIREKTIV****A. SVOVLDIOXID**

Ved referencemetoden til prøveudtagning med henblik på bestemmelsen af svovldioxid anvendes det udstyr, der er angivet i den internationale norm ISO/4219, 1. udgave 1979/09/15. Prøveudtagningstiden er normalt 24 timer.

Den analytiske referencemetode er beskrevet detaljeret i bilag V; den bygger på forslaget til international norm ISO DP-6767, revideret udgave fra februar 1979: »luftundersøgelse — bestemmelse af massekoncentrationer af svovldioxid i atmosfærisk luft — tetrachlormercurat (TCM)/pararosanilinmetode«. Denne analysemetode er baseret på princippet om colorimetrisk reaktion med pararosanilin.

B. SVÆVESTØV

Til bestemmelse af sort røg og omregning til gravimetriske enheder anses som referencemetode den metode, der er normeret af OECD's arbejdsgruppe vedrørende metoder til måling af luftforurening og vedrørende undersøgelsesteknik (1964).

Med hensyn til ovennævnte af ISO og OECD normerede metoder, har de udgaver gyldighed, som er offentliggjort af disse organisationer samt andre udgaver, hvis overensstemmelse med disse bekræftes af Kommissionen.

BILAG IV

GRÆNSEVÆRDIER FOR SVOVLIOXID OG SVÆVESTØV (MÅLT VED EN GRAVIMETRISK METODE) DER FINDER ANVENDELSE I HENHOLD TIL ARTIKEL 10, STK. 2

SKEMA A

Grænseværdier for svovldioxid udtrykt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Måleperiode	Grænseværdi for svovldioxid
År	140 (aritmetisk gennemsnit af alle 30 min. værdier målt i løbet af et år)
År (opdelt i måleperioder på 30 minutter)	400 (95-percentil af alle 30 min. værdier målt i løbet af et år)

SKEMA B

Grænseværdier for svævestøv (målt ved den i ii) beskrevne gravimetrisk metode) udtrykt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Måleperiode	Grænseværdi for svævestøv
År	150 (aritmetisk gennemsnit af døgngennemsnitsværdierne målt i løbet af et år)
År (opdelt i måleperioder på 24 timer)	300 (95-percentil af alle døgngennemsnitsværdierne målt i løbet af et år)

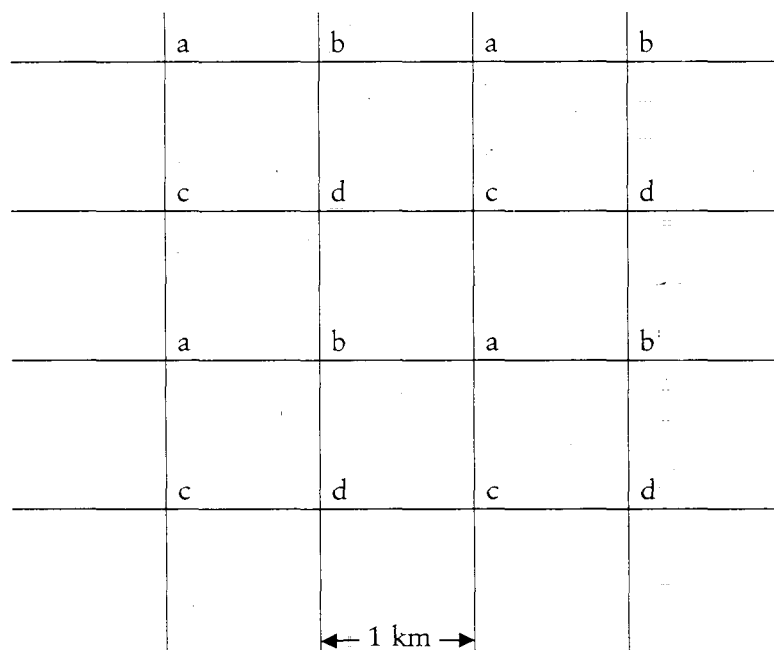
De prøveudtagnings- og analysemetoder, der finder anvendelse i henhold til artikel 10, stk. 2, er for:

i) Svovldioxid

- *prøveudtagningsmetoden*: der anvendes målestationer, der gør det muligt at foretage »tilfældige« målinger, i et net af målesteder, som det eksempel, der er afbildet i figur 1. På hvert sted i nettet gennemføres årligt mindst 13 målinger i tiden fra kl. 8.00 — 16.00 på arbejdsdage. De forskellige målinger foretages i en halv time uden afbrydelse og fordeles over hele året, f. eks. efter følgende system:

Den første dag målingen foretages, måles der på de i figur 1 med a angivne steder, den anden dag på de med b, den tredje på de med c og den fjerde dag på de med d angivne steder. Disse målinger gentages efter 4 ugers forløb på samme målested for andre tilfældigt valgte perioder på en halv time.

- måleperiode: 1 år
- målesteder: 16 i et net
- målevarighed: en halv time uafbrudt mellem kl. 8.00 og 16.00 på arbejdsdage
- antal målinger pr. sted: mindst 13
- samlede antal målinger: mindst 208



Figur 1.

Skema over målesteder.

— *analysemetode*: referencemetoden i bilag III. Fremgangsmåden i artikel 10, stk. 1, finder anvendelse

ii) Svævestøv

— *prøveudtagningsmetoden*:

1. Svævestøvet opsamles i et filter, og der benyttes enten membranfiltre eller glasfiberfiltre.
2. Prøveudtagningsapparatet består af:
 - et filter
 - en filterholder
 - en pumpe
 - en rumfangsgasmåler.
3. Prøveudtagningsapparatet omfatter ikke noget system til fraktionering af støvpartiklerne.
4. En prøveudtagning varer 24 timer.
5. Filtret beskyttes mod direkte sedimentaflejring af støv og mod direkte påvirkning af forholdene i atmosfæren.
6. De filtre, der benyttes, har en absorptionsevne for støvpartikler med en aerodynamisk diameter på 0,3 µm på over 99 %.
7. Lufthastigheden på filtrets overflade vil ligge på mellem 33 og 55 cm/sek. Under målingen må hastigheden ikke falde med mere end 5 %, når der benyttes glasfiberfiltre eller 25 %, når der benyttes membranfiltre.
8. Antallet af prøveudtagninger i løbet af et år skal være mindst 100, fordelt ligeligt over denne periode.

— *analysemetoden*:

- a) Analysen foregår ved vejning.
- b) 1. Membranfiltrene konditioneres før og efter prøveudtagningen ved, at de holdes på en konstant temperatur på mellem 90 og 100 °C i 2 timer og derpå anbringes i en ekssikator i 2 timer før vejning.
- b) 2. Glasfiberfiltrene konditioneres før og efter prøveudtagning ved, at de opbevares i 24 timer i en atmosfære på 20 °C og en luftfugtighedsgrad på 50 % før vejning.

BILAG V

REFERENCEMETODE TIL ANALYSE AF SVOVLDIOXID

Luftundersøgelse — bestemmelse af massekoncentration af svovldioxid i atmosfærisk luft — tetrachlormercurat (TCM)/pararosanilinmetode

1. FORMÅL

Dette forslag til international standard specificerer en spektrofotometrisk metode til bestemmelse af massekoncentrationen af svovldioxid i atmosfærisk luft. Denne standard omfatter metoder til både prøveudtagning og analyse.

2. ANVENDELSESOMRÅDE

Med den fremgangsmåde, der er beskrevet i denne standard, er det muligt at bestemme atmosfæriske svovldioxidkoncentrationer på mellem 7 og 1 150 µg/m³.

Note

Er det nødvendigt at bestemme højere koncentrationer, kan der udtages delmængder af prøveopløsningen eller mindre luftprøver end angivet i denne standard. I så fald må absorptionsevnen af det pågældende system bestemmes ved de rumfang og koncentrationer, som undersøges.

Indvirkning fra tungmetaller, nitrogenoxider, ozon og reducerede svovlforbindelser (f.eks. hydrogensulfid og merkaptaner) er elimineret eller minimeret. Svovlsyre og sulfater indvirker ikke. Der er ikke under eksperimenter konstateret indvirkning af svovltrioxid, eftersom dette sandsynligvis hydreres til svovlsyre i den absorberende opløsning.

3. PRINCIP

En afmålt luftprøve drives igennem en natriumtetrachlormercurat (TCM) opløsning, og den svovldioxid, der findes i luften, absorberes ved dannelse af et dichlorsulfitmercuratkompleks.

Prøveopløsningen behandles med en opløsning af sulfamidssyre for at nedbryde den nitritanion, der er dannet af nitrogenoxider i luften. Den behandles derefter med opløsninger af formaldehyd og syrebleget pararosanilin indeholdende phosphorsyre for at opnå en pH-værdi på $1,6 \pm 0,1$.

Pararosanilin, formaldehyd og bisulfitanionen reagerer og danner den stærkt farvede pararosanilinmethylsulfonsyre, der opfører sig som en tofarve-indikator ($\lambda_{\max} = 548$ nm ved pH-værdien $1,6 \pm 0,1$).

Svovldioxidkoncentrationen aflæses af en kalibreringskurve udarbejdet på grundlag af kalibrerings-gasblandinger (6.3.1). Alt efter hvilket udstyr, der findes på laboratoriet, kan det i visse tilfælde være hensigtsmæssigt ved rutineanalyser at erstatte kalibrerings-gasblandingerne med natrium-bisulfitopløsninger af kendt koncentration. Denne fremgangsmåde bør imidlertid kun benyttes efter en omhyggelig kalibrering.

4. REAGENSER

4.1. Alle reagenser skal være af analysekvalitet (p.a.).

Medmindre andet er angivet, er vand ensbetydende med destilleret vand. Vandet skal være fri for oxidanter og skal helst være dobbeltdestilleret fra et apparat helt af glas.

4.2. Absorberende opløsning: 0,04 mol/l natriumtetrachlormercurat (TCM).

10,9 g kviksølv-(II)chlorid, 4,7 g natriumchlorid og 0,07 g dinatriumethyldiamintetraacetat (EDTA) opløses i vand og fortyndes til 1 liter.

Opløsningen er holdbar i adskillige måneder men bør kasseres, hvis der dannes bundfald.

Noter

1. Den mængde EDTA, der tilføres, eliminerer eventuelle indvirkninger fra tungmetaller: indtil 60 µg jern (III), 10 µg mangan (II), 10 µg chrom (III), 10 µg kobber (II) og 22 µg vanadium (V) i 10 ml absorberende opløsning.
2. Opløsningen er meget giftig og skal behandles som sådan. En metode til genvinding af kviksølvet efter analysen er beskrevet i bilag C. Skulle noget af den absorberende opløsning blive spildt på huden, skal det øjeblikkeligt skylles af med vand.

4.3. **Saltsyre, 1 mol/l**

86 ml koncentreret saltsyre, HCl, ($\rho = 1,19$ g/ml) fortyndes til 1 l.

4.4. **Pararosanilinhydrochlorid, 0,2 %**

Stamopløsning

0,2 g pararosanilinhydrochlorid, $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$, opløses i 100 ml saltsyre (4.3).

Note

Pararosanilinhydrochlorid, der anvendes til indstillingen af stamopløsningen, skal have en renhed på over 95 % (se bilag D) og udvise maksimal absorption ved 540 nm i eddikesyre-natriumacetatbuffer (0,1 mol/l). Endvidere må absorptionen af blindprøven ikke overstige 0,10, når blindprøven fremstilles efter den i afsnit 6.2 beskrevne fremgangsmåde.

Reagenser, der ikke opfylder kravene, må kasseres eller renses. Rensningen kan opnås ved omkrystallisering eller ekstraktion (se bilag D).

4.5. **Phosphorsyre, 3 mol/l**

205 ml koncentreret phosphorsyre, H_3PO_4 ($\rho = 1,69$ g/ml) fortyndes med vand til 1 l.

4.6. **Pararosanilinreagens**

Med pipette overføres 20 ml af stamopløsningen af pararosanilinhydrochlorid (4.4) og 25 ml phosphorsyre (4.5) til en 250 ml målekolbe, hvorefter der fyldes op til mærket med vand.

Denne reagens er holdbar i flere måneder, hvis den opbevares i mørke.

4.7. **Formaldehydarbejdsopløsning**

Med pipette overføres 5 ml 40 % formaldehydopløsning, HCHO, til en 1 liter målekolbe, hvorefter den fyldes til mærket med vand. Laves hver dag.

4.8. **Sulfamidsyre, 0,6 % arbejdsopløsning**

0,6 g sulfamidsyre, NH_2SO_3H , opløses i 100 ml vand.

Denne opløsning er holdbar i et par dage, hvis den ikke kommer i forbindelse med luften.

4.9. **Natriummetabisulfitstamopløsning**

0,3 g natriummetabisulfit, $Na_2S_2O_5$, opløses i 500 ml friskkogt, afkølet destilleret vand (dobbeldestilleret vand, der er udluftet, er at foretrække). Opløsningen indeholder fra 320 til 400 µg svovldioxidækvivalenter pr. ml. Den faktiske koncentration bestemmes ved, at der tilsættes et overskud af jod til en delmængde af opløsningen og titreres tilbage med standardiseret natriumthiosulfatopløsning (se bilag B).

Opløsningen er ikke holdbar.

4.10. **Natriummetabisulfitstandardopløsning**

Umiddelbart efter standardiseringen af natriummetabisulfitstamopløsningen (4.9) tilsættes med pipette 2,0 ml af opløsningen til en 100 ml målekolbe, hvorefter der fyldes op til mærket med natriumtetrachlormercuratopløsning (4.2).

Denne opløsning er holdbar i 30 dage, hvis den opbevares ved 5 °C. Ved stuetemperatur er den kun holdbar en dag.

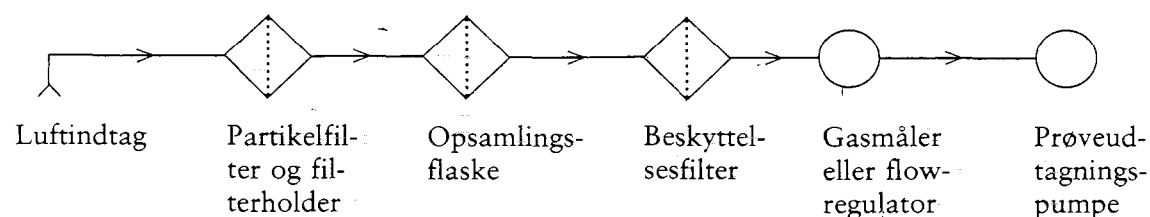
5. APPARATUR

5.1 Prøveudtagningsapparat

Det udstyr, der skal anvendes til prøveudtagning, er specificeret i ISO/DIS 4 219, luftundersøgelse — bestemmelse af luftformige svovlforbindelser i atmosfærisk luft — prøveudtagningsapparat som vist på figur 1.

Figur 1

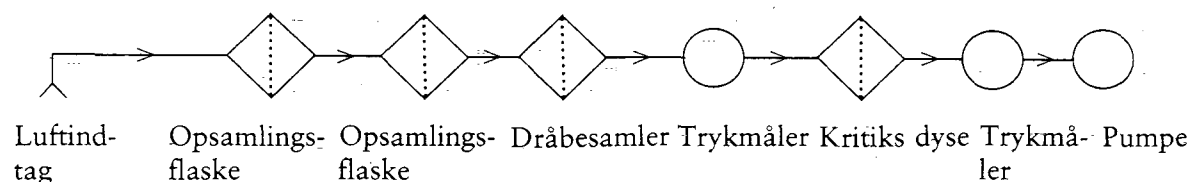
Blokdiagram af prøveudtagningsapparat



I stedet for gasmåleren kan anvendes en kanyle som kritisk dyse i en termostatreguleret kasse. I så fald må pumpen være i stand til at nå op på $P_d/P_u \leq 0,5$, hvor P_d og P_u betegner trykket henholdsvis før og efter kanylen (se 5.5).

Udstyret er vist i figur 2.

Figur 2



5.2 Opsamlingsflasker

Tilfredsstillende opsamlingsflasker må have en absorptionsevne for svovldioxid på mindst 95 %. Eksempler på passende opsamlingsflasker findes i bilag A.

Absorptionsevnen varierer med flaskens form, luftboblernes størrelse og den tid, de er i kontakt med opløsningen. Den kan bestemmes ved at indsætte endnu en opsamlingsflaske i serie med den første i prøveudtagningssystemet og finde forholdet mellem mængden af svovldioxid i den første flaske og summen af svovldioxidmængderne i de to flasker til sammen. Arbejdes der med små impingsflasker under de betingelser, der er beskrevet i afsnit 6.1, har man konstateret en absorptionsevne på over 98 %.

Anvendelse af blandinger af svovldioxid og luft til kalibrering som beskrevet i afsnit 6.3.1 giver automatisk systemets absorptionsevne.

5.3 Hydrogensulfidopsamler

Et glasrør fyldt med kvartsuld, der er imprægneret med en opløsning indeholdende 0,5 % sølvsulfat, Ag_2SO_4 , og 2,5 % kaliumhydrogensulfat, KHSO_4 . Imprægningen udføres ved, at opløsningen ledes to gange gennem røret, og at kvartsulden derefter tørres ved opvarmning i en nitrogenstrøm.

5.4 Prøveflasker

Polyethylenflasker, 100 ml, til transport af de eksponerede absorptionsopløsninger til laboratoriet.

5.5 Manometer

To manometre, som er nøjagtige op til 1 000 Pa, til trykmålinger, når der bruges en kritisk dyse i stedet for en gasmåler.

5.6 Spektrofotometer eller colorimeter

Et spektrofotometer eller colorimeter egnet til måling af absorptionen ved ca. 550 nm. Med et spektrofotometer bør anvendes en bølgelængde på 548 nm. Anvendes et colorimeter, bør filteret have sit transmissionsmaksimum ved ca. 550 nm. Der kan opstå blindreagensproblemer med apparater med en spektral båndbredde på mere end 20 nm.

Ved måling af absorption anvendes den samme celle til prøver og standardopløsninger. Anvendes der mere end én celle, må cellerne afpasses spektrofotometrisk.

6 FREMGANGSMÅDE

6.1 Prøveudtagning

10 ml af TCM-opløsningen (4.2) hældes i en opsamlingsflaske og indsættes i prøveudtagningssystemet (figur 1). Den absorberende opløsning afskærmes mod direkte sollys under prøveudtagningen ved at dække opsamlingsflasken med en passende afskærmning såsom aluminiumsfolie, for at undgå dekomposition. Varigheden og flowhastigheden af indsugningen afhænger af koncentrationen af svovldioxid i luften.

Ved anvendelse af små impingerflasker vil flowhastigheden være på mellem 0,5 og 1 l/min. Den mindste luftmængde, der indsuges, skal være på 25 l.

For at opnå de bedste resultater bør flowhastigheden og varigheden af prøveudtagningen vælges således, at der opnås en absorption på 0,5—3,0 µg (0,2—1,2 µl ved 25 °C og 101,325 kPa) svovldioxid pr. ml absorberende opløsning.

Menes luften at indeholde hydrogensulfid, må denne fjernes med en hydrogensulfidopsamler (5.3). Opsamleren anbringes mellem partikelfilteret og opsamlingsflasken.

Efter prøveudtagningen bestemmes rumfanget af den udtagne luftmængde, og atmosfærens temperatur og tryk noteres (7.1, note). Skal prøven opbevares i mere end 24 timer inden analysen, opbevares den ved 5 °C.

Note

Hvis prøveopløsningen viser bundfald, skyldes det sandsynligvis reaktion af Hg(II) med en reduceret svovlforbindelse. Bundfaldet fjernes ved filtrering eller centrifugering inden analysen.

6.2 Analyse

Prøver skal henstå mindst 20 min. efter udtagning for at tillade, at indfanget ozon nedbrydes. Derefter overføres prøveopløsningen kvantitativt til en 25 ml målekolbe, idet der bruges ca. 5 ml vand til rensning.

Der fremstilles en blindprøve ved at hælde 10 ml ueksponeret absorptionsopløsning (4.2) i en 25 ml målekolbe, tilsætte reagenser som beskrevet nedenfor og aflæse absorptionen i forhold til destilleret vand under anvendelse af 10 mm celler. Denne værdi sammenlignes med den, der noteredes for blindprøven, da kalibreringskurven blev lavet. Forskelle på mere end 10 % mellem de to værdier betyder forurening af det destillerede vand eller reagenserne eller nedbrydning af disse. I så fald må der laves nye reagenser.

Der hældes 1 ml sulfamidsyreopløsning (4.8) i hver kolbe, og man lader det reagere i 10 min., for at nitriten fra nitrogenoxider kan nedbrydes. Derefter tilsættes med pipette nøjagtigt 2 ml af formaldehydopløsningen (4.7) og 5 ml af pararosanilinreagensen (4.6) til kolberne. Der hældes friskkogt, afkølet destilleret vand i op til mærket, hvorefter man lader det stå i en termostat ved 20 °C. Efter 30—60 min. måles absorptionen af prøven og blindprøven med destilleret vand i referencecellen.

Den farvede opløsning må ikke blive i cellen, da et farvelag ellers afsættes på væggene.

Note

Faste tidsintervaller på f.eks. 1 min. mellem tilsætningen af hver reagens sikrer en bedre reproducerbarhed af farveudviklingen.

Opløsninger med absorptioner, som overstiger absorptionen i den højeste koncentration anvendt til kalibrering, kan fortyndes op til 6 gange med blindreagensen for at opnå aflæs-

ninger af samme størrelsesorden. Denne aflæsning er imidlertid kun indikativ inden for $\pm 10\%$ af den virkelige absorptionsværdi.

6.3 Kalibrering

6.3.1 Kalibrering med en blanding af svovldioxid og luft

Blandinger af svovldioxid og luft fremstilles i henhold til ISO/DIS 6349.

Til optegning af kalibreringskurven, som viser sammenhængen mellem absorption og svovldioxidkoncentration, behøves mindst fire forskellige koncentrationsniveauer af svovldioxid inden for det område, der er foreskrevet i afsnit 2.

Den prøveudtagningsfremgangsmåde og den analyseprocedure, der er beskrevet i henholdsvis afsnit 6.1 og 6.2, anvendes på hver af kalibreringsgasblandingerne. Absorptionsværdierne afsættes som funktion af de givne svovldioxidkoncentrationer, og kalibreringskurven tegnes.

6.3.2 Kalibrering med natriummetabisulfitopløsning

Med pipette overføres standardopløsningen af natriummetabisulfit (4.10) i graduerede mængder på 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 og 5,0 ml til en række 25 ml målekolber. Der tilsættes til hver kolbe tilstrækkeligt natriumtetrachlormercurat-opløsning (4.2) til at bringe mængden op på ca. 10 ml. Derefter tilsættes reagenserne som beskrevet i 6.2. Absorptionerne måles med destilleret vand i referencecellen. For at opnå større præcision er det nødvendigt at bruge et bad med konstant temperatur. Temperaturen ved kalibreringen bør ikke afvige fra temperaturen ved analysen med mere end $\pm 1^\circ$.

Absorptionerne af opløsningerne (ordinater) indtegnes som funktion af mikrogram svovldioxid, beregnet som beskrevet i bilag B. Der opnås et lineært forhold. Skæringspunktet med den lodrette akse for den linje, der kommer nærmest punkterne, ligger som regel inden for 0,02 absorptionsenheder fra aflæsningen for blindprøven (standardnulpunkt), hvis der anvendes 10 mm celler. Kalibreringsfaktoren (den reciprokke værdi af linjens hældning) beregnes. Denne kalibreringsfaktor kan anvendes til beregning af resultaterne, forudsat at der ikke er nogen væsentlig ændring i temperatur eller pH-værdi. Der anbefales mindst én kontrolprøve pr. seriebestemmelse for at sikre denne faktors pålidelighed.

7 FREMLÆGGELSE AF RESULTATER

7.1 Beregning

Massekoncentrationen af svovldioxid i prøven beregnes som følger:

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

hvor

SO_2 = massekoncentrationen af svovldioxid i mikrogram pr. kubikmeter

f = kalibreringsfaktoren (se 6.3.2)

a_s = absorptionen i prøveopløsningen

a_b = absorptionen i blindprøven

V = mængden af opsamlet luft i kubikmeter

Note

Er der behov for at kende svovldioxidkoncentrationen ved referencebetingelserne (25°C , 1 bar), må rumfanget V af den opsamlede luft erstattes af den tilsvarende rumfangsværdi under referencebetingelserne, V_R :

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

hvor

p = barometertrykket i bar

T = luftprøvens temperatur i $^\circ\text{C}$.

7.2 Detektionsgrænse

Detektionsgrænsen for svovldioxid i 10 ml TCM-prøveopløsning ligger på mellem 0,2 og 1,0 μg (baseret på den dobbelte standardafvigelse). Dette svarer til massekoncentrationer af svovldioxid på mellem 7 og 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,002—0,011 ppm) i en luftprøve på 30 l (f.eks. 1 times prøveudtagning ved 0,5 l/min.).

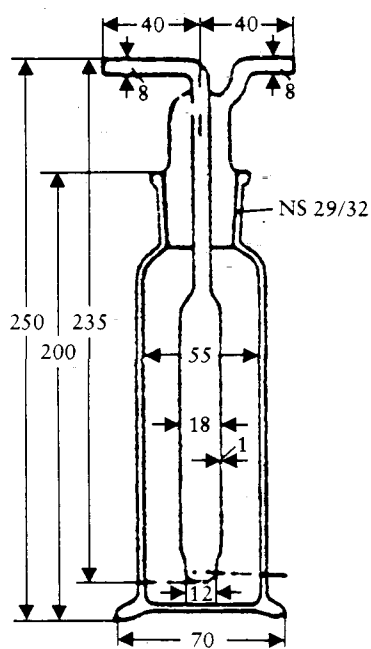
7.3 Reproducerbarhed og nøjagtighed

Metodens reproducerbarhed og nøjagtighed er endnu ikke blevet bestemt i nogen sikker grad med hensyn til forskellige svovldioxidkoncentrationer, ligesom den absolutte opsamlingssevne ikke er kendt for det store udvalg af mulige opsamlings- og prøvesystemer.

Den relative standardafvigelse af en sammenlignelig TCM-metode for gentagelse af forsøget er fundet til 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ved en koncentration på 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ⁽¹⁾.

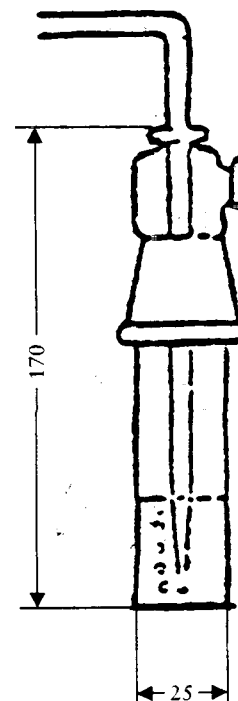
8. Litteratur

- ⁽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., Sept. 1971.

BILAG A**OPSAMLINGSMODELLER**

Muenkeflaske

75 ml
4 åbninger, 1 i bunden,
hver 1,5 $\varnothing$



Lille impingerflaske

BILAG B

INDSTILLING AF NATRIUMMETABISULFITSTAMOPLØSNINGEN (4.9)

B.1. Reagenser

B.1.1. Jodopløsning, 0,05 mol/l Stamopløsning

Der afvejes 12,7 g jod, I_2 , i et 250 ml bægerglas, tilsættes 40 g kaliumjodid, KI, og 25 ml vand. Der røres rundt, til det hele er opløst, hvorefter opløsningen hældes kvantitativt over i en 1 liter målekolbe. Der fyldes op til mærket med vand.

B.1.2. Jod arbejdsopløsning, ca. 0,005 mol/l

50 ml af stamopløsningen af jod (B.1.1) fortyndes til 500 ml med vand.

B.1.3. Stivelsesindikatoropløsning, 0,2 %

0,4 g opløselig stivelse og 0,002 g kviksølv(II)-jodid, HgI_2 (konserveringsmiddel) findeles med en smule vand, og pastaen tilsættes langsomt til 200 ml kogende vand. Kogningen fortsættes, til opløsningen er klar, hvorefter den afkøles og overføres til en flakse med glasprop.

B.1.4. Natriumthiosulfatopløsning, ca. 0,1 mol/l

25 g natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, opløses i 1 liter friskkogt, destilleret vand og tilsættes 0,1 g natriumkarbonat. Man lader opløsningen stå en dag, inden den indstilles.

Til indstillingen afvejes 1,5 g kaliumjodat, KIO_3 , fineste standardkvalitet, tørret ved 180 °C, i en 500 ml målekolbe og fortyndes med vand op til mærket. Med pipette overføres 50 ml af jodatopløsningen til en 500 ml jodflakse. Der tilsættes 2 g kaliumjodid og 10 ml koncentreret saltsyre, fortyndet 1:10. Flasken proppes til. Efter 5 min. titreres med natriumthiosulfatopløsning, til det antager en bleggul farve. Der tilsættes 5 ml af stivelsesindikatoren, og titreringen føres til ende. Molariteten af natriumthiosulfatopløsningen, M, beregnes som følger:

$$M = \frac{\text{g } KIO_3 \times 10^3 \times 0,1}{\text{ml natriumthiosulfatopløsning} \cdot 35,67}$$

B.1.5. Natriumthiosulfatopløsning, ca. 0,01 mol/l

50,0 ml af natriumthiosulfatopløsningen (B.1.4) fortyndes til 500 ml med vand og blandes. Opløsningen er ikke holdbar og må fremstilles den dag, den skal anvendes, ved at fortynde den indstillede natriumthiosulfatopløsning (B.1.4).

B.2. Fremgangsmåde

25 ml vand hældes i en 500 ml kolbe, og med pipette overføres 50 ml af jodopløsningen (B.1.2) til kolben (her betegnet kolbe A/blindprøve/). Med pipette overføres 25 ml af natriumbisulfitstamopløsningen (4.9) til en anden 500 ml kolbe, og med pipette overføres 50 ml af jodopløsningen (B.1.2) til denne kolbe (her betegnet B/prøve/). Kolberne proppes til, og man lader det reagere i 5 min. Ved hjælp af en burette, der indeholder natriumthiosulfatopløsning (B.1.5) titreres hver kolbe efter tur til en bleg gul farve. Derefter tilsættes 5 ml af stivelsesopløsningen (B.1.3), hvorefter titreringen fortsættes, til den blå farve forsvinder. Svovldioxidkoncentrationen i natriummetabisulfitstamopløsningen (4.9) beregnes:

$$SO_2 (\mu g/ml) = \frac{(A - B) \times M \times K}{V}$$

hvor

A. = rumfang natriumthiosulfatopløsning (B.1.5) nødvendig til titrering af blindprøven i milliliter

B = rumfang natriumthiosulfatopløsning (B.1.5) nødvendig til titrering af prøven, i milliliter

M = natriumthiosulfatopløsningens molaritet (= 0,01)

K = ækvivalentmolvægten for svovldioxid i mikrogram = 32,030

V = natriummetabisulfitstamopløsning anvendt, i milliliter

Koncentrationen af svovldioxid i bisulfitstamopløsningen (4.10) findes ved at dividere resultatet med 50.

BILAG C

FJERNELSE AF KVIKSØLV FRA RESTOPLØSNINGER

I dette bilag beskrives en metode til fra restopløsninger at fjerne det kviksølv, der er fremkommet under brugen af den absorberende opløsning (4.2).

C.1. Reagenser

C.1.1. Natriumhydroxidopløsning, ca. 400 g NaOH pr. liter

C.1.2. Hydrogenperoxid, H₂O₂, ca. 30 %, teknisk kvalitet

C.1.3. Natriumsulfid, Na₂S·9H₂O, teknisk kvalitet

C.2. Fremgangsmåde

I en polyethylenbeholder med et rumfang på ca. 50 l samles de restopløsninger, hvis kviksølvindhold er for stort til, at de kan hældes i vasken. Når det samlede rumfang er ca. 40 l, tilsættes i følgende rækkefølge under omrøring ved hjælp af luft, der bobler gennem opløsningen, en til neutralisering tilstrækkelig mængde natriumhydroxidopløsning (C.1.1) efterfulgt af yderligere 400 ml. Derefter tilsættes 100 g natriumsulfid (C.1.3) og efter 10 min. langsomt 400 ml hydrogenperoxidopløsning (C.1.2).

Man lader blandingen stå i 24 timer, hvorefter den klare væske fjernes og kasseres. Bundfaldet overføres til en anden beholder.

BILAG D

PARAROSANILINDHYDROCHLORIDS EGENSKABER. RENSNING

D.1. Kontrol af reagensens renhed

1 ml af PRA-opløsningen (4.4) fortyndes til 100 ml med destilleret vand. 5 ml heraf overføres til en 50 ml målekolbe, og der tilsættes 5 ml af en 0,1 M eddikesyre-natriumacetatbufferopløsning. Der fyldes op til mærket med vand og blandes.

Derefter ventes 1 time, hvorefter opløsningens absorption måles i et spektrofotometer ved 540 nm i en 10 mm celle.

Pararosanilin (PRA) koncentrationen beregnes som følger:

$$\% \text{ PRA} = \frac{\text{absorption} \cdot K}{100 \text{ mg}}$$

hvor

K = 21300

Er pararosanilinets renhed under 95 %, må reagensen renses efter en af de fremgangsmåder, der er beskrevet i D 2 og D 3.

D.2. Rensning ved ekstraktion

I en 250 ml skilletragt afbalanceres 100 ml af både 1-butanol og 1 M HCL. 0,1 g pararosanilinhydrochlorid (PRA) afvejes i et bægerglas og tilsættes 50 ml af den afbalancerede syre, hvorefter man lader det stå i flere minutter. 50 ml af den afbalancerede 1-butanol hældes i en 125 ml skilletragt. Syreopløsningen, der indeholder farvestoffet, overføres til tragten og ekstraheres. Den violette urenhed vil overgå til den organiske fase. Den nedre (vandige) fase overføres til en anden skilletragt og tilsættes 20 ml portioner af 1-butanol. Dette er normalt tilstrækkeligt til at fjerne næsten al den violette urenhed, der bidrager til blindreagensen. Hvis der stadig er violet urenhed i 1-butanolfasen efter 5 ekstraktioner, kasseres dette parti farve.

Efter den endelige ekstraktion filtreres den vandige fase gennem en vatprop over i en 50 ml målekolbe, og der fyldes op til mærket med 1 M HCL. Denne stamreagens er rødgul.

Note

Visse partier 1-butanol indeholder oxidanter, der skaber svovldioxidbehov. Dette undersøges ved at ryste 20 ml 1-butanol sammen med 5 ml 15 % kaliumiodidopløsning. Hvis der fremkommer en gul farve i alkoholfasen, redestilleres 1-butanolen fra sølvoxid.

D.3. Rensning ved omkrystallisering

1 g pararosanilinhydrochlorid opløses i 250 ml 2,5 M saltsyre, hvorefter man lader opløsningen stå i to timer ved stuetemperatur. Efter filtrering udfældes pararosanilin på ny ved tilsætning af et ringe overskud af 2,5 M natriumhydroxidopløsning.

Bundfaldet anbringes på en filtertragt (porsøsitet 3). Filtratet skal være farveløst. Bundfaldet vaskes med destilleret vand for at fjerne overskydende natriumhydroxid og det dannede natriumchlorid.

Bundfaldet opløses i 70 ml methanol opvarmet til kogning, og til slut tilsættes 300 ml vand ved 80 °C. Man lader opløsningen stå ved stuetemperatur. Pararosanilin genudfældes langsomt. Omkrystalliseringsgraden er ca. 64 %. Pararosanilin farves mørkt mellem 200 og 205 °C og sønderdeles ved 285 °C.

Litteratur

H.G.C. King and U.G. Pruden: The determination of sulphur dioxide with rosaniline dyes. Analyst 94, 43—48 (1969)
