

RICHTLINIE DES RATES

vom 15. Juli 1980

über Grenzwerte und Leitwerte der Luftqualität für Schwefeldioxid und Schwebstaub

(80/779/EWG)

DER RAT DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft, insbesondere auf die Artikel 100 und 235,

auf Vorschlag der Kommission,

nach Stellungnahme des Europäischen Parlaments ⁽¹⁾,

nach Stellungnahme des Wirtschafts- und Sozialausschusses ⁽²⁾,

in Erwägung nachstehender Gründe:

Die Aktionsprogramme der Europäischen Gemeinschaften für den Umweltschutz von 1973 ⁽³⁾ und 1977 ⁽⁴⁾ sehen eine vorrangige Maßnahme gegen Schwefeldioxid und Schwebstaub vor, und zwar sowohl wegen ihrer Toxizität als auch wegen des derzeitigen Standes der Kenntnisse über ihre Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und auf die Umwelt.

Unterschiede zwischen den in den einzelnen Mitgliedstaaten bereits anwendbaren oder in Vorbereitung befindlichen Bestimmungen über Schwefeldioxid und Schwebstaub in der Luft können zu ungleichen Wettbewerbsbedingungen führen und sich damit auf das Funktionieren des Gemeinsamen Marktes unmittelbar auswirken; mithin ist in diesem Bereich die in Artikel 100 des Vertrages vorgesehene Angleichung der Rechtsvorschriften vorzunehmen.

Eine der wesentlichen Aufgaben der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft besteht darin, eine harmonische Entwicklung des Wirtschaftslebens in der gesamten Gemeinschaft und eine stetige und ausgewogene Expansion zu fördern. Diese Aufgaben sind undenkbar ohne eine Bekämpfung der Umweltverunreinigungen und -belästigungen sowie ohne eine Verbesserung der Lebensqualität und des Umweltschutzes. Da die hierfür erforderlichen Befugnisse nicht im Vertrag vorgesehen sind, ist Artikel 235 des Vertrages zugrunde zu legen.

Insbesondere zum Schutz der menschlichen Gesundheit sind für diese beiden Schadstoffe Grenzwerte festzulegen, die im Hoheitsgebiet der Mitgliedstaaten während bestimmter Zeiträume nicht überschritten werden dürfen. Diese Werte beruhen auf den Ergebnissen der im Rahmen der WHO durchgeführten Arbeiten, und zwar insbesondere auf den Beziehungen zwischen Dosis und Wirkungen, die für Schwefeldioxid und Schwebstaub zusammengenommen ermittelt worden sind.

Diese Grenzwerte lassen sich trotz der getroffenen Maßnahmen in bestimmten Gebieten möglicherweise nicht einhalten; die Mitgliedstaaten müssen daher befristete Ausnahmeregelungen in Anspruch nehmen können, sofern sie der Kommission Pläne zur schrittweisen Verbesserung der Luftqualität in diesen Gebieten vorlegen.

Es sollten auch Leitwerte festgelegt werden, die der langfristigen Vorsorge für Gesundheit und Umweltschutz sowie als Bezugspunkte für die Festlegung spezifischer Regelungen innerhalb Gebieten, die von den Mitgliedstaaten bestimmt werden, dienen sollen.

Die gemäß dieser Richtlinie ergriffenen Maßnahmen müssen wirtschaftlich möglich und mit einer ausgewogenen Entwicklung vereinbar sein.

Es ist für eine angemessene Überwachung der Luftqualität und insbesondere der Einhaltung der Grenzwerte zu sorgen; die Mitgliedstaaten haben Meßstationen für die Ermittlung der für die Durchführung der Richtlinie erforderlichen Daten einzurichten.

Da es in den Mitgliedstaaten unterschiedliche Probenahme- und Analysemethoden gibt, ist unter bestimmten Bedingungen die Anwendung anderer Probenahme- und Analysemethoden als die in der Richtlinie vorgesehenen Referenzmethoden zuzulassen.

Einige Mitgliedstaaten wenden besondere Probenahme- und Analysemethoden an, die sich nicht ohne weiteres in Korrelation zu den Referenzmethoden bringen lassen; die Richtlinie muß daher andere Grenzwerte vorsehen, die einzuhalten sind, wenn diese Methoden angewendet werden; die betreffenden Mitgliedstaaten

⁽¹⁾ ABl. Nr. C 83 vom 4. 4. 1977, S. 44.

⁽²⁾ ABl. Nr. C 204 vom 30. 8. 1976, S. 34.

⁽³⁾ ABl. Nr. C 112 vom 20. 12. 1973, S. 1.

⁽⁴⁾ ABl. Nr. C 139 vom 13. 06. 1977, S. 1.

sollten auch parallel hierzu in einer Reihe repräsentativer Stationen Messungen mit den Referenzmethoden neben ihren eigenen Methoden durchführen; die Kommission soll im Lichte dieser parallelen Messungen und der Notwendigkeit, diskriminierende Vorschriften zu vermeiden, weitere Vorschläge machen.

Die Weiterentwicklung der Referenzmethoden für Probenahme und Analyse der vorliegenden Richtlinie kann angesichts des technischen und wissenschaftlichen Fortschritts auf diesem Gebiet wünschenswert sein; zur Erleichterung der Durchführung der hierzu erforderlichen Arbeiten ist ein Verfahren vorzusehen, das eine enge Zusammenarbeit zwischen den Mitgliedstaaten und der Kommission im Ausschuß für die Anpassung an den wissenschaftlichen und technischen Fortschritt herbeiführt —

HAT FOLGENDE RICHTLINIE ERLASSEN:

Artikel 1

Gegenstand dieser Richtlinie ist die Festlegung von Grenzwerten (Anhang I) und von Leitwerten (Anhang II) für Schwefeldioxid und Schwebestaub in der Atmosphäre sowie die Festlegung ihrer Anwendungsbedingungen mit dem Ziel,

- den Schutz der Gesundheit des Menschen,
- den Umweltschutz

zu verbessern.

Artikel 2

(1) Unter „Grenzwerten“ sind zu verstehen

- die Konzentrationen von Schwefeldioxid und Schwebestaub, die gemäß der Tabelle A des Anhangs I gleichzeitig berücksichtigt werden, sowie
- die Konzentrationen von Schwebestaub, die gemäß der Tabelle B des Anhangs I getrennt berücksichtigt werden;

diese Grenzwerte dürfen insbesondere im Hinblick auf den Gesundheitsschutz im gesamten Hoheitsgebiet der Mitgliedstaaten während bestimmter Zeiträume unter den in den folgenden Artikeln festgelegten Bedingungen nicht überschritten werden.

(2) Unter „Leitwerten“ sind die in Anhang II genannten Konzentrationen von Schwefeldioxid und Schwebestaub zu verstehen, die während bestimmter Zeiträume in Betracht gezogen werden; diese Leitwerte dienen

- der langfristigen Vorsorge für Gesundheit und Umweltschutz,
- als Bezugspunkte für die Festlegung spezifischer Regelungen innerhalb von Gebieten, die von den Mitgliedstaaten bestimmt werden.

Artikel 3

(1) Die Mitgliedstaaten treffen unbeschadet der nachstehenden Bestimmungen geeignete Maßnahmen, damit die Konzentrationen von Schwefeldioxid und Schwebestaub in der Atmosphäre ab 1. April 1983 nicht über den in Anhang I genannten Grenzwerten liegen.

(2) Ist ein Mitgliedstaat der Auffassung, daß die Konzentrationen von Schwefeldioxid und Schwebestaub in der Atmosphäre trotz der getroffenen Maßnahmen über den 1. April 1983 hinaus in bestimmten Gebieten die in Anhang I aufgeführten Grenzwerte überschreiten könnten, so teilt er dies der Kommission vor dem 1. Oktober 1982 mit.

Gleichzeitig übermittelt er der Kommission Pläne zur schrittweisen Verbesserung der Luftqualität in diesen Gebieten. Diese Pläne, die anhand von diesbezüglichen Daten über die Art, den Ursprung und die Entwicklung der Verschmutzung erstellt werden, beschreiben insbesondere die von dem Mitgliedstaat getroffenen oder noch zu treffenden Maßnahmen sowie die von ihm durchgeführten oder noch durchzuführenden Verfahren. Diese Maßnahmen und Verfahren müssen gewährleisten, daß innerhalb dieser Gebiete die Konzentrationen von Schwefeldioxid und Schwebestaub in der Atmosphäre so bald wie möglich, spätestens aber bis zum 1. April 1993 auf Werte unterhalb oder gleich der in Anhang I aufgeführten Grenzwerte gebracht werden.

Artikel 4

(1) Der betreffende Mitgliedstaat setzt für Gebiete, bei denen er der Auffassung ist, daß ein voraussichtlicher Anstieg der Verschmutzung durch Schwefeldioxid oder Schwebestaub infolge neuer Entwicklungen — insbesondere auf dem städtebaulichen oder industriellen Sektor — begrenzt oder verhütet werden muß, Werte fest, die unter den Grenzwerten des Anhangs I liegen, und für die als Bezugspunkt die Leitwerte des Anhangs II zugrunde zu legen sind.

(2) Der betreffende Mitgliedstaat legt für die Gebiete seines Hoheitsgebiets, in denen seines Erachtens die Umwelt besonders zu schützen ist, Werte fest, die im allgemeinen unter den Leitwerten des Anhangs II liegen.

(3) Die Mitgliedstaaten teilen der Kommission die Werte, Fristen und Zeitpläne mit, die sie für die in den Absätzen 1 und 2 genannten Gebiete festgesetzt haben, sowie die von ihnen gegebenenfalls getroffenen geeigneten Maßnahmen.

Artikel 5

Über die in Artikel 3 Absatz 1 und Artikel 4 Absatz 1 genannten Bestimmungen hinaus bemühen sich die Mitgliedstaaten, im Interesse weiterer Vorsorge für Gesundheits-, und Umweltschutz, sich den Leitwerten des Anhangs II dort anzunähern, wo die gemessenen Konzentrationen höher sind als diese Werte.

Artikel 6

Die Mitgliedstaaten richten Meßstationen für die Ermittlung der für die Durchführung dieser Richtlinie erforderlichen Daten ein, insbesondere in den Gebieten, in denen die in Artikel 3 Absatz 1 genannten Grenzwerte möglicherweise annähernd erreicht oder überschritten werden, sowie in den in Artikel 3 Absatz 2 genannten Gebieten; die Stationen müssen an den Orten gelegen sein, an denen man die stärkste Verschmutzung vermutet und an denen die gemessenen Konzentrationen für die örtlichen Verhältnisse repräsentativ sind.

Artikel 7

(1) Vom Zeitpunkt des Inkrafttretens dieser Richtlinie an unterrichten die Mitgliedstaaten die Kommission spätestens 6 Monate nach dem (auf dem 31. März festgelegten) Ablauf des jährlichen Bezugszeitraums über die Fälle, in denen die Grenzwerte des Anhangs I überschritten wurden, sowie über die festgestellten Konzentrationen.

(2) Ferner unterrichten sie die Kommission spätestens ein Jahr nach Ablauf des jährlichen Bezugszeitraums über die Gründe für diese Überschreitungen und über die Maßnahmen, die sie getroffen haben, um eine Wiederholung derartiger Fälle auszuschließen.

(3) Die Mitgliedstaaten übermitteln der Kommission ferner auf deren Wunsch hin Angaben über die Konzentrationen von Schwefeldioxid und Schwebstaub in den von ihnen nach Artikel 4 Absätze 1 und 2 gegebenenfalls bezeichneten Gebieten.

Artikel 8

Die Kommission veröffentlicht jährlich einen zusammenfassenden Bericht über die Durchführung dieser Richtlinie.

Artikel 9

Die Durchführung der aufgrund dieser Richtlinie getroffenen Maßnahmen darf dort, wo der zum Zeitpunkt des Beginns der Anwendung dieser Richtlinie festgestellte Grad der Verschmutzung durch Schwefeldioxid und Schwebstaub im Vergleich zu den Grenzwerten des Anhangs I niedrig ist, nicht zu einer merkbaren Verschlechterung der Luftqualität führen.

Artikel 10

(1) Bei der Anwendung dieser Richtlinie verwenden die Mitgliedstaaten entweder die in Anhang III genannten Referenzmethoden für Probenahme und Analyse oder jede andere Probenahme- und Analyseverfahren, für die sie der Kommission in regelmäßigen Abständen nachweisen,

— daß eine zufriedenstellende Korrelation der Ergebnisse mit den Ergebnissen der Referenzmethode vorliegt;

— oder daß parallele Messungen zur Referenzmethode in einer Reihe repräsentativer Stationen, die nach Maßgabe des Artikels 6 ausgewählt wurden, den Beweis für eine ausreichend feste Relation zwischen den mit diesem Verfahren erzielten Ergebnissen und den Ergebnissen der Referenzmethode erbracht haben.

(2) Unbeschadet der Bestimmungen dieser Richtlinie kann ein Mitgliedstaat bis zum Beschluß des Rates über die Vorschläge der Kommission nach Absatz 4 auch die in Anhang IV festgelegten Probenahme- und Analysemethoden sowie die mit diesen Methoden verbundenen Werte, die ebenfalls in Anhang IV festgelegt sind, statt der Grenzwerte des Anhangs I anwenden.

(3) Der Mitgliedstaat, der beschließt, die Bestimmungen des Absatzes 2 in Anspruch zu nehmen, muß jedoch parallele Messungen in einer Reihe repräsentativer Meßstationen, die nach Maßgabe des Artikels 6 ausgewählt wurden, durchführen, um die entsprechende Strenge der Grenzwerte des Anhangs IV und des Anhangs I zu prüfen. Die Ergebnisse dieser parallelen Messungen, einschließlich insbesondere der Fälle, in denen die Grenzwerte des Anhangs I überschritten wurden, sowie der dabei festgestellten Konzentrationen, werden der Kommission regelmäßig, mindestens jedoch zweimal jährlich, zur Aufnahme in den Jahresbericht nach Artikel 8 übermittelt.

(4) Die Kommission wird dem Rat nach fünf Jahren, aber innerhalb von sechs Jahren nach Ablauf der in Artikel 15 Absatz 1 genannten Frist von vierundzwanzig Monaten, einen Bericht über die Ergebnisse der nach Absatz 3 durchgeführten parallelen Messungen unterbreiten und unter besonderer Berücksichtigung dieser Ergebnisse und der Notwendigkeit, diskriminierende Vorschriften zu vermeiden, Vorschläge zu Absatz 2 und Anhang IV unterbreiten. Die Kommission wird im Rahmen ihres in Artikel 8 vorgesehenen Berichtes darstellen, ob sie festgestellt hat, daß die Grenzwerte des Anhangs I wiederholt wesentlich überschritten worden sind.

(5) Die Kommission führt an ausgewählten Orten in den Mitgliedstaaten und im Benehmen mit ihnen Untersuchungen über Probenahme und Analyse von Schwefeldioxid einerseits und schwarzem Rauch und Schwebstaub andererseits durch. Zweck dieser Untersuchungen ist insbesondere die Förderung der Harmonisierung der Probenahme- und Analysemethoden für diese Schadstoffe.

Artikel 11

(1) Bevor die Mitgliedstaaten für die Konzentrationen von Schwefeldioxid und Schwebstaub in der Atmosphäre Werte nach Artikel 4 Absätze 1 und 2 in den Grenzgebieten festsetzen, konsultieren sie einander. Die Kommission kann an diesen Konsultationen teilnehmen.

(2) Werden die Grenzwerte gemäß Anhang I oder die Werte nach Artikel 4 Absätze 1 und 2, sofern diese

letztenannten Werte Gegenstand von Konsultationen gemäß Absatz 1 gewesen sind, überschritten oder besteht die Gefahr ihrer Überschreitung infolge einer merkbaren Verschmutzung, die ihren Ursprung in einem anderen Mitgliedstaat hat oder haben kann, so konsultieren die betroffenen Mitgliedstaaten einander, um Abhilfe zu schaffen. Die Kommission kann an diesen Konsultationen teilnehmen.

Artikel 12

Das Verfahren der Artikel 13 und 14 zur Anpassung dieser Richtlinie an den technischen Fortschritt bezieht sich auf die Weiterentwicklung der in Anhang III genannten Referenzmethoden für Probenahme und Analyse. Diese Anpassung darf keine direkte oder indirekte Änderung der in den Anhängen I und II genannten tatsächlichen Konzentrationswerte zur Folge haben.

Artikel 13

(1) Im Sinne des Artikels 12 wird ein Ausschuß für die Anpassung dieser Richtlinie an den wissenschaftlichen und technischen Fortschritt — im folgenden „Ausschuß“ genannt — eingesetzt, der aus Vertretern der Mitgliedstaaten besteht und in dem ein Vertreter der Kommission den Vorsitz führt.

(2) Der Ausschuß gibt sich eine Geschäftsordnung.

Artikel 14

(1) Wird auf das in diesem Artikel festgelegte Verfahren Bezug genommen, so befaßt der Vorsitzende den Ausschuß von sich aus oder auf Antrag des Vertreters eines Mitgliedstaats.

(2) Der Vertreter der Kommission unterbreitet dem Ausschuß einen Entwurf der zu treffenden Maßnahmen. Der Ausschuß nimmt zu diesem Entwurf innerhalb einer Frist Stellung, die der Vorsitzende nach der Dringlichkeit der betreffenden Frage bestimmen kann. Die Stellungnahme kommt mit einer Mehrheit von 41 Stimmen

zustande, wobei die Stimmen der Mitgliedstaaten nach Artikel 148 Absatz 2 des Vertrages gewogen werden; der Vorsitzende nimmt an der Abstimmung nicht teil.

(3) Die Kommission trifft die in Aussicht genommenen Maßnahmen, wenn sie der Stellungnahme des Ausschusses entsprechen.

Entsprechen die in Aussicht genommenen Maßnahmen nicht der Stellungnahme des Ausschusses oder ist keine Stellungnahme ergangen, so schlägt die Kommission dem Rat unverzüglich die zu treffenden Maßnahmen vor. Der Rat beschließt mit qualifizierter Mehrheit.

Hat der Rat nach Ablauf einer Frist von drei Monaten, nachdem ihm der Vorschlag übermittelt worden ist, keinen Beschluß gefaßt, so werden die vorgeschlagenen Maßnahmen von der Kommission getroffen.

Artikel 15

(1) Die Mitgliedstaaten erlassen die erforderlichen Rechts- und Verwaltungsvorschriften, um dieser Richtlinie innerhalb von vierundzwanzig Monaten nach ihrer Bekanntgabe nachzukommen; sie setzen die Kommission unverzüglich davon in Kenntnis.

(2) Die Mitgliedstaaten sorgen dafür, daß der Kommission der Wortlaut der innerstaatlichen Rechtsvorschriften mitgeteilt wird, die sie auf dem unter diese Richtlinie fallenden Gebiet erlassen.

Artikel 16

Diese Richtlinie ist an die Mitgliedstaaten gerichtet.

Geschehen zu Brüssel am 15. Juli 1980.

Im Namen des Rates

Der Präsident

J. SANTER

ANHANG I

GRENZWERTE FÜR SCHWEFELDIOXID UND SCHWEBESTAUB

(Gemessen nach der Black-Smoke-Methode)

TABELLE A

Grenzwerte für Schwefeldioxid in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mit den zugeordneten Werten für Schwebestaub (gemessen nach der Black-Smoke-Methode ⁽¹⁾) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Bezugszeitraum	Grenzwert für Schwefeldioxid	zugeordneter Grenzwert für Schwebestaub
Jahr	80 (Median der während des Jahres gemessenen Tagesmittelwerte)	> 40 (Median der während des Jahres gemessenen Tagesmittelwerte)
	120 (Median der während des Jahres gemessenen Tagesmittelwerte)	\leq 40 (Median der während des Jahres gemessenen Tagesmittelwerte)
Winter (1. Oktober — 31. März)	130 (Median der im Winter gemessenen Tagesmittelwerte)	> 60 (Median der im Winter gemessenen Tagesmittelwerte)
	180 (Median der im Winter gemessenen Tagesmittelwerte)	\leq 60 (Median der im Winter gemessenen Tagesmittelwerte)
Jahr (bestehend aus Meßperioden von 24 Stunden)	250 ⁽²⁾ (98-%-Wert der Summenhäufigkeit aller während des Jahres gemessener Tagesmittelwerte)	> 150 (98-%-Wert der Summenhäufigkeit aller während des Jahres gemessener Tagesmittelwerte)
	350 ⁽²⁾ (98-%-Wert der Summenhäufigkeit aller während des Jahres gemessener Tagesmittelwerte)	\leq 150 (98-%-Wert der Summenhäufigkeit aller während des Jahres gemessener Tagesmittelwerte)

⁽¹⁾ Die Ergebnisse der nach der OECD-Methode durchgeführten Black-Smoke-Messungen wurden gemäß der Beschreibung der OECD in gravimetrische Einheiten umgerechnet (vgl. Anhang III).

⁽²⁾ Die Mitgliedstaaten müssen durch alle geeigneten Maßnahmen dafür sorgen, daß dieser Wert nur an höchstens drei aufeinanderfolgenden Tagen überschritten wird. Außerdem müssen sie sich darum bemühen, derartige Überschreitungen dieses Wertes zu verhindern und zu verringern.

TABELLE B

Grenzwerte für Schwebestaub (gemessen nach der Black-Smoke-Methode ⁽¹⁾)
in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Bezugszeitraum	Grenzwert für Schwebestaub
Jahr	80 (Median der während des Jahres gemessenen Tagesmittelwerte)
Winter (1. Oktober – 31. März)	130 (Median der im Winter gemessenen Tagesmittelwerte)
Jahr (bestehend aus Meßperioden von 24 Stunden)	250 ⁽²⁾ (98-%-Wert der Summenhäufigkeit aller während des Jahres gemessenen Tagesmittelwerte)

⁽¹⁾ Die Ergebnisse der nach der OECD-Methode durchgeführten Black-Smoke-Messungen wurden gemäß der Beschreibung der OECD in gravimetrische Einheiten umgerechnet (vgl. Anhang III).

⁽²⁾ Die Mitgliedstaaten müssen durch alle geeigneten Maßnahmen dafür sorgen, daß dieser Wert nur an höchstens drei aufeinanderfolgenden Tagen überschritten wird. Außerdem müssen sie sich darum bemühen, solche Überschreitungen dieses Wertes zu verhindern und zu verringern.

ANHANG II

LEITWERTE FÜR SCHWEFELDIOXID UND SCHWEBESTAUB
(gemessen nach der Black-Smoke-Methode)

TABELLE A

Leitwerte für Schwefeldioxid in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Bezugszeitraum	Leitwert für Schwefeldioxid
Jahr	40 bis 60 (arithmetisches Mittel der während des Jahres gemessenen Tagesmittelwerte)
24 Stunden	100 bis 150 (Tagesmittelwert)

TABELLE B

Leitwerte für Schwebestaub (gemessen nach der Black-Smoke-Methode ⁽¹⁾) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Bezugszeitraum	Leitwert für Schwebestaub
Jahr	40 bis 60 (arithmetisches Mittel der während des Jahres gemessenen Tagesmittelwerte)
24 Stunden	100 bis 150 (Tagesmittelwert)

⁽¹⁾ Die Ergebnisse der nach der OECD-Methode durchgeführten Black-Smoke-Messungen wurden gemäß der Beschreibung der OECD in gravimetrische Einheiten umgerechnet (vgl. Anhang III).

ANHANG III

IM RAHMEN DIESER RICHTLINIE ANZUWENDENDE REFERENZMETHODEN FÜR
PROBENAHME UND ANALYSE

A. SCHWEFELDIOXID

Zur Bestimmung des Schwefeldioxids wird als Referenzmethode für die Probenahme die in der internationalen Norm ISO/4219, erste Ausgabe 1979/09/15, beschriebene Apparatur verwendet. Die Dauer der Probenahme beträgt im allgemeinen 24 Stunden.

Als Referenzmethode für die Analyse gilt die im Anhang V im einzelnen beschriebene Methode; sie beruht auf dem Entwurf einer internationalen Norm ISO DP 6767, Stand Februar 1979: „Luftqualität — Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid in der Atmosphäre — Tetrachloromercurat (TCM)/Pararosanilinverfahren“. Dieses Verfahren beruht auf dem Prinzip der kolorimetrischen Reaktion auf Pararosanilin.

B. SCHWEBESTAUB

Zur Bestimmung des „Black-Smoke“ und für die Umrechnung der ermittelten Werte in gravimetrische Einheiten gilt als Referenzmethode die Methode, die von der OECD-Arbeitsgruppe für Verfahren zur Messung der Luftverunreinigung und für Erhebungsmethoden (1964) als Standardmethode festgelegt wurde.

Für die im Rahmen der ISO bzw. der OECD obengenannten genormten Methoden sind die von diesen Organisationen veröffentlichten sprachlichen Fassungen sowie die übrigen Fassungen, deren Übereinstimmung mit diesen von der Kommission bestätigt wird, verbindlich.

ANHANG IV

IM RAHMEN DES ARTIKELS 10 ABSATZ 2 ANZUWENDENDE GRENZWERTE
FÜR SCHWEFELDIOXID UND SCHWEBESTAUB
(gemessen nach einer gravimetrischen Methode)

TABELLE A

Grenzwerte für Schwefeldioxid in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Bezugszeitraum	Grenzwert für Schwefeldioxid
Jahr	140 (arithmetisches Mittel aller während des Jahres gemessenen 30-Minuten-Werte)
Jahr (bestehend aus Meßperioden von 30 Minuten)	400 (95-%-Wert der Summenhäufigkeit aller während des Jahres gemessenen 30-Minuten-Werte)

TABELLE B

Grenzwerte für Schwebestaub (gemessen nach der unter Ziffer ii beschriebenen gravimetrischen Methode) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Bezugszeitraum	Grenzwert für Schwebestaub
Jahr	150 (arithmetisches Mittel aller während des Jahres gemessenen Tagesmittelwerte)
Jahr bestehend aus Meßperioden von 24 Stunden)	300 (95-%-Wert der Summenhäufigkeit aller während des Jahres gemessenen Tagesmittelwerte)

Die im Rahmen des Artikels 10 Absatz 2 anzuwendenden Probenahme- und Analysemethoden sind folgende:

i) Für Schwefeldioxid

— Die *Probenahmemethode* ist die folgende: Meßstationen werden benutzt, um Stichproben in einem Netz von Meßpunkten zu erfassen, wie es beispielsweise in Abbildung 1 dargestellt ist. An jedem Meßpunkt finden im Jahr mindestens 13 Probenahmen werktags zwischen 8.00 Uhr und 16.00 Uhr statt. Diese Probenahmen erfolgen gleichmäßig auf das Jahr verteilt in Form von kontinuierlichen Messungen über jeweils eine halbe Stunde, zum Beispiel in folgender Weise:

Am ersten Tag wird jeweils eine halbe Stunde an den in Abbildung 1 mit a bezeichneten, am zweiten Tag an den mit b bezeichneten, am dritten an den mit c bezeichneten und am vierten an den mit d bezeichneten Meßpunkten gemessen; diese Probenahmen werden jeweils nach vier Wochen an jedem Meßpunkt zu einer anderen zufällig gewählten Tageszeit wiederholt.

- Beurteilungszeitraum: 1 Jahr
- Zahl der Meßpunkte: 16 in einem Gitter
- Dauer der Probenahme: kontinuierlich, über jeweils eine halbe Stunde werktags zwischen 8.00 und 16.00 Uhr
- Zahl der Messungen pro Punkt: mindestens 13
- Gesamtanzahl der Messungen: mindestens 208

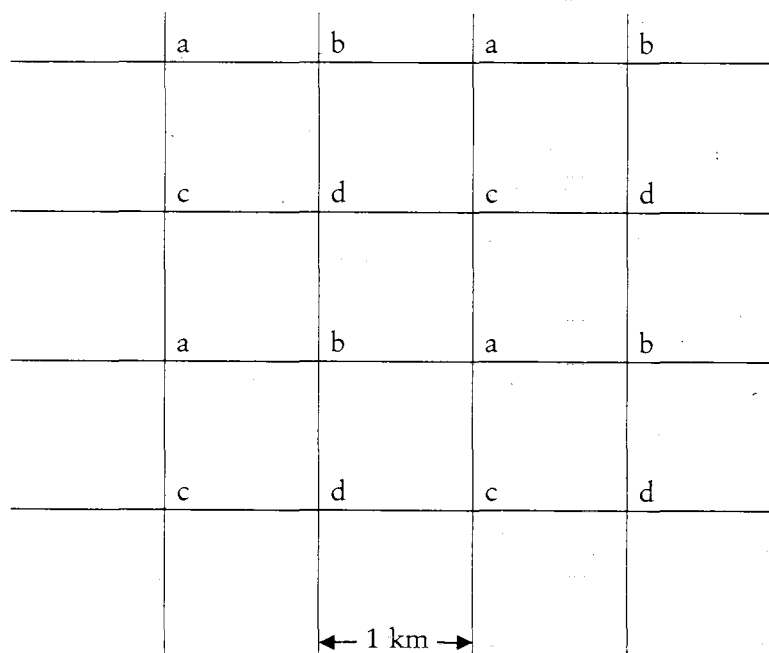


Abbildung 1

Schema der Probenahmen

— Die *Analysemethode* ist die des Anhangs III. Das Verfahren des Artikels 10 Absatz 1 findet Anwendung.

ii) Für Schwebestaub

— *Stichprobenmethode*

1. Der Schwebestaub wird entweder auf einem Membranfilter oder auf einem Glasfaserfilter gesammelt.
2. Das Stichprobengerät besteht aus:
 - einem Filter,
 - einem Filterhalter,
 - einer Pumpe,
 - einem Gasvolumenzähler.
3. Das Stichprobengerät enthält kein System zur Fraktionierung der Teilchen.
4. Die Dauer einer Stichprobenahme beträgt 24 Stunden.
5. Das Filter wird vor unmittelbarer Ablagerung der Teilchen durch Sedimentation und vor unmittelbarem Einfluß atmosphärischer Bedingungen geschützt.
6. Die verwendeten Filter haben einen Abscheidegrad von mehr als 99 % für Teilchen mit einem aerodynamischen Durchmesser von 0,3 µm.
7. Die Luftgeschwindigkeit an der Oberfläche des Filters liegt zwischen 33 und 55 cm/sec. Die Verringerung der Luftgeschwindigkeit während der Stichprobenahme darf bei Verwendung von Glasfaserfiltern 5 % und bei Verwendung von Membranfiltern 25 % nicht überschreiten.
8. Die Anzahl der Stichprobenahmen während eines Jahres beträgt mindestens 100, die gleichmäßig auf diesen Zeitraum verteilt werden.

— *Analysemethode:*

- a) Die Analyse erfolgt durch Wiegen.
- b) 1. Membranfilter werden vor und nach der Stichprobenahme konditioniert, indem man sie zwei Stunden lang auf konstanter Temperatur zwischen 90 und 100 °C hält und dann ebenfalls zwei Stunden lang vor dem Wiegen in einen Exsikkator legt.
- b) 2. Glasfaserfilter werden vor und nach der Stichprobenahme konditioniert, indem man sie vor dem Wiegen 24 Stunden lang in einer Atmosphäre von 20 °C und 50 % relativer Feuchtigkeit hält.

ANHANG V

REFERENZMETHODE FÜR DIE ANALYSE VON SCHWEFELDIOXID

Luftqualität — Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid in der Atmosphäre —
Tetrachloromercurat (TCM) — Pararosanilinverfahren

1. GEGENSTAND

Mit diesem Entwurf einer internationalen Norm wird eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid in der Atmosphäre festgelegt. Sie umfaßt sowohl Probenahme- als auch Analysemethoden.

2. ANWENDUNGSBEREICH

Mit dem in dieser Norm beschriebenen Verfahren können atmosphärische Schwefeldioxidkonzentrationen zwischen 7 und 1 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmt werden.

Anmerkung

Wenn höhere Konzentrationen bestimmt werden müssen, können aliquote Teile der Probelösung oder kleinere Luftproben, als in dieser Norm vorgeschrieben, verwendet werden. In diesem Fall muß die Absorptionswirksamkeit des spezifischen Systems an den untersuchten Volumina und Konzentrationen bestimmt werden.

Störeinflüsse von Schwermetallen, Stickstoffoxiden, Ozon und reduzierten Schwefelverbindungen (z. B. Wasserstoffsulfid und Mercaptanen) werden eliminiert oder auf ein Mindestmaß reduziert. Schwefelsäure und Sulfate stören nicht. Ein Störeinfluß von Schwefeldioxid ist experimentell nicht nachgewiesen, da es in der Absorptionslösung vermutlich zu Schwefelsäurehydratisiert wird.

3. PRINZIP

Durch eine Natriumtetrachloromercurat-(TCM)-Lösung wird eine abgemessene Luftprobe angesaugt und das in der Luft vorhandene Schwefeldioxid durch Bildung eines Diclorsulfidomercuratkomplexes absorbiert.

Die Probelösung wird mit einer Amidosulfonsäurelösung behandelt, um das Nitritanion zu zerstören, das durch die in der Luft vorhandenen Stickstoffoxide gebildet wird. Sie wird dann mit Lösungen von Formaldehyd und säuregebleichtem phosphorsäurehaltigem Pararosanilin behandelt, bis ein pH-Wert von $1,6 \pm 0,1$ erreicht wird.

Pararosanilin, Formaldehyd und das Bisulfitanion reagieren und bilden die intensiv gefärbte Pararosanilin-Methylsulfonsäure, die sich wie ein zweifarbiger Indikator verhält ($\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$ bei einem pH-Wert von $1,6 \pm 0,1$).

Die Schwefeldioxidkonzentration wird einer Eichkurve entnommen, die auf der Grundlage von Kalibriergasmischungen (6.3.1) erstellt wurde. Entsprechend der im Laboratorium vorhandenen apparativen Ausrüstung kann es sich für Routineprüfungen in bestimmten Fällen als zweckmäßig erweisen, die Kalibriergasmischungen durch Natriumbisulfidlösungen bekannter Konzentration zu ersetzen. Dieses Verfahren sollte jedoch erst nach einer genauen Kalibrierung mit einer Permeationsvorrichtung angewandt werden.

4. REAGENZIEN

4.1. Alle Reagenzien müssen analysenrein (p. a.) sein.

Die Hinweise auf Wasser beziehen sich, falls nichts anderes angegeben ist, auf destilliertes Wasser. Das Wasser muß frei von Oxydantien sein und sollte möglichst mit einer Ganzglasapparatur doppelt destilliert werden.

4.2. Absorptionslösung: 0,04 Mol/l Natriumtetrachloromercurat (TCM)

10,9 g Quecksilber(II)Chlorid, 4,7 g Natriumchlorid und 0,07 g Äthylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz (EDTA) in Wasser auflösen und auf einen Liter verdünnen.

Die Lösung ist mehrere Monate lang stabil und sollte verworfen werden, wenn sich ein Niederschlag gebildet hat.

Anmerkungen

1. Die hinzugefügte EDTA-Menge eliminiert mögliche Störeinflüsse von Schwermetallen bis zu 60 µg Eisen (III), 10 µg Mangan (II), 10 µg Chrom (III), 10 µg Kupfer (II) und 22 µg Vanadin (V) in 10 ml Absorptionslösung.
2. Die Lösung ist hochgiftig und dementsprechend zu behandeln. Eine Methode zur Rückgewinnung des Quecksilbers nach der Analyse ist in Anhang C aufgeführt. Wird ein Teil der Absorptionslösung über die Haut verschüttet, muß diese sofort mit Wasser abgespült werden.

4.3. Chlorwasserstoffsäure, 1 Mol/l

86 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure HCl ($\rho = 1,19$ g/ml) sind auf einen Liter zu verdünnen.

4.4. 0,2 %iges Pararosanilinhydrochlorid

Stammlösung 0,2 g Pararosanilinhydrochlorid, $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$, sind in 100 ml Chlorwasserstoffsäure (4.3) aufzulösen.

Anmerkung

Das für die Zubereitung der Stammlösung verwendete Pararosanilinhydrochlorid muß eine höhere Reinheit als 95 % (siehe Anhang D) aufweisen und eine maximale Absorption bei 540 nm im Essigsäure-Natriumazetatpuffer (0,1 Mol/l) aufweisen. Darüber hinaus sollte die Extinktion der Blindprobe — wenn sie gemäß dem Verfahren nach 6.2 dargestellt ist, 0,10 nicht überschreiten.

Reagenzien, die diese Anforderungen nicht erfüllen, sind zurückzuweisen oder zu reinigen. Die Reinigung kann durch Kristallisation oder Extraktion erfolgen (siehe Anhang D).

4.5. Phosphorsäure, 3 Mol/l

205 ml konzentrierte Phosphorsäure H_3PO_4 ($\rho = 1,69$ g/ml) sind mit Wasser auf einen Liter zu verdünnen.

4.6. Pararosanilinreagenslösung

20 ml der Pararosanilinhydrochlorid-Stammlösung (4.4) und 25 ml Phosphorsäure (4.5) sind in einen 250-ml-Meßkolben zu pipettieren und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

Das Reagens ist mehrere Monate lang stabil, falls es im Dunkeln aufbewahrt wird.

4.7. Formaldehyd, Arbeitslösung

5 ml 40 %ige Formaldehydlösung, HCHO, sind in einen 1-l-Meßkolben zu pipettieren und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen. Täglich zubereiten.

4.8. Amidosulfonsäure, 0,6 %ige Arbeitslösung

0,6 g Amidosulfonsäure, NH_2SO_3H , sind in 100 ml Wasser aufzulösen. Diese Lösung ist, falls sie vor Luft geschützt wird, mehrere Tage stabil.

4.9. Natriumbisulfit-Stammlösung

0,3 g Natriummetabisulfit, $Na_2S_2O_5$, sind in 500 ml frisch gekochtem und abgekühltem destilliertem Wasser aufzulösen (zweifach destilliertes, entlüftetes Wasser ist vorzuziehen). Die Lösung enthält 320 bis 400 µg Schwefeldioxidäquivalente je ml. Die tatsächliche Konzentration wird durch Hinzufügen von überschüssigem Jod auf einen aliquoten Teil der Lösung und Rücktitrieren mit einer genormten Natriumthiosulfatlösung (siehe Anhang B) bestimmt.

Die Lösung ist instabil.

4.10. Natriumbisulfit-Standardlösung

Sofort nach der Standardisierung der Natriumbisulfit-Stammlösung (4.9) sind 2,0 ml der Lösung in einen 100-ml-Meßkolben zu pipettieren und bis zur Marke mit Natriumtetrachloromercuratlösung (4.2) aufzufüllen.

Diese Lösung ist bei Lagerung bei 5 °C 30 Tage, bei Raumtemperatur aber nur einen Tag stabil.

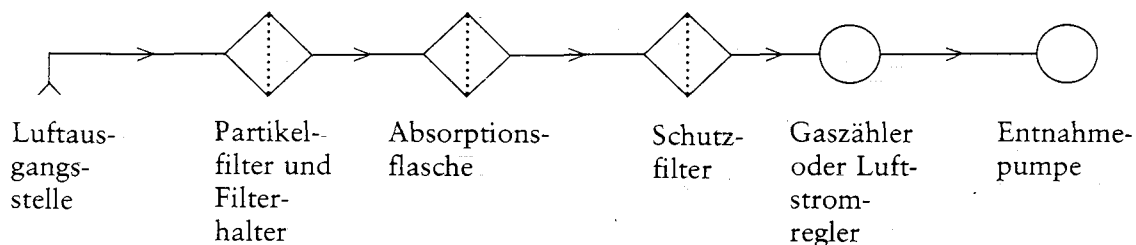
5. APPARATIVE AUSRÜSTUNG

5.1. Probenahmeeinrichtung

Die für die Probenahme zu verwendende Einrichtung wird in ISO/DIS 4219, Luftqualität — Bestimmung gasförmiger Schwefelverbindungen in der Atmosphäre — festgelegt. Die Probenahmeeinrichtung ist in Abbildung 1 dargestellt.

Abbildung 1

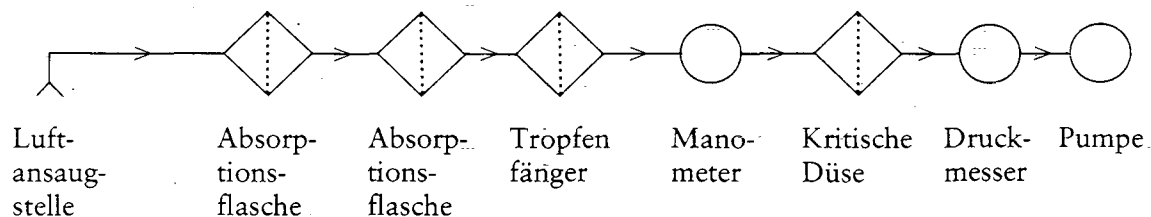
Blockschaltenschema der Probenahmeeinrichtung



Anstelle des Gaszählers kann auch eine Injektionsnadel als kritische Düse in einem thermostatisch geregelten Kasten verwendet werden. In diesem Fall muß die Pumpe in der Lage sein, $p_d/p_u \leq 0,5$ zu erreichen, wobei p_d und p_u dem Druck nach bzw. vor der Nadel entspricht (siehe 5.5).

Die Einrichtung ist in Abbildung 2 dargestellt.

Abbildung 2



5.2. Absorptionsflaschen

Flaschen mit zufriedenstellender Absorption sollen eine Absorptionseffektivität für Schwefeldioxid von mindestens 95 % aufweisen. Beispiele für geeignete Absorptionsflaschen werden in Anhang A aufgeführt.

Die Absorptionseffektivität variiert in Abhängigkeit von der Geometrie der Flasche, der Größe der Gasbläschen und ihrer Berührungszeit mit der Lösung. Sie kann durch eine zweite Absorptionsflasche ermittelt werden, die hinter der ersten in das Probenahmesystem eingesetzt wird, indem die in der ersten Flasche gefundene Schwefeldioxidmenge in Beziehung zu der Summe der Schwefeldioxidmenge in den beiden Flaschen gesetzt wird. Beim Arbeiten mit miniaturisierten Probenahmeeinrichtungen gemäß 6.1 wurde eine Absorptionseffektivität von mehr als 98 % festgestellt.

Die Verwendung von Schwefeldioxid/Luftmischungen für die Kalibrierung gemäß 6.3.1 ergibt automatisch die Absorptionseffektivität des Systems.

5.3. Wasserstoffsulfidabsorber

Ein mit Quarzwolle gefülltes Glasrohr; die Quarzwolle ist mit einer Lösung imprägniert, die 0,5 % Silbersulfat, Ag_2SO_4 und 2,5 % Kaliumhydrogensulfat, $KHSO_4$, enthält. Die Imprägnierung erfolgt durch zweimaligen Durchlauf der Lösung durch das Rohr und späteres Trocknen der Quarzwolle durch Erwärmen in einem Stickstoffstrom.

5.4. Probeflaschen

100-ml-Polyäthylenflaschen zur Überführung der exponierten Absorptionslösungen in das Laboratorium.

5.5. Manometer

Zwei auf 1 000 Pa genaue Manometer zur Messung der Drucke, wenn anstelle eines Gaszählers eine kritische Düse verwendet wird.

5.6. Spektrophotometer oder Kolorimeter

Ein für die Messung der Extinktion bei etwa 550 nm geeignetes Spektrophotometer oder Kolorimeter. Bei einem Spektrophotometer sollte eine Wellenlänge von 548 nm verwendet werden. Wird ein Kolorimeter benutzt, sollte die maximale Durchlässigkeit bei etwa 550 nm liegen. Bei Apparaten mit einer spektralen Bandbreite von mehr als 20 nm können Probleme mit der Blindprobe des Reagens auftreten.

Bei der Messung der Extinktion ist für Proben und Standardlösungen die gleiche Zelle zu verwenden. Wird mehr als eine Zelle verwendet, müssen die Zellen spektrophotometrisch aufeinander abgestimmt werden.

6. VERFAHREN

6.1. Probenahme

10 ml der TCM-Lösung (4.2) sind in eine Absorptionsflasche zu geben und in das Probenahmesystem einzubeziehen (Abbildung 1). Die Absorptionslösung ist bei der Probenahme vor der direkten Sonneneinstrahlung zu schützen, indem die Absorptionsflasche mit einer geeigneten Umhüllung wie z. B. einer Aluminiumfolie bedeckt wird, um die Zersetzung zu vermeiden. Die Dauer und die Strömungsgeschwindigkeit des Ansaugens hängen von der Schwefeldioxidkonzentration in der Luft ab.

Bei miniaturisierten Probenahmeeinrichtungen sollte die Strömungsgeschwindigkeit des Volumens bei 0,5 bis 1 l/min liegen. Es sollten mindestens 25 l Luft angesaugt werden.

Zur Erzielung optimaler Ergebnisse sind die Strömungsgeschwindigkeit und die Zeit der Probenahme so zu bemessen, daß eine Absorption von 0,5—3,0 µg (0,2—1,2 µl bei 25 °C und 101,325 kPa) Schwefeldioxid je ml Absorptionslösung erreicht wird.

Wenn davon ausgegangen wird, daß die Luft Wasserstoffsulfid enthält, muß dies durch einen Wasserstoffsulfidabsorber (5.3) entfernt werden. Der Absorber ist zwischen dem Partikelfilter und der Absorptionsflasche einzusetzen.

Nach der Probenahme ist das gesammelte Luftvolumen zu ermitteln und die Lufttemperatur sowie der Luftdruck zu messen (7.1, Anmerkung). Wenn die Probe vor der Analyse mehr als 24 Stunden gelagert werden muß, ist sie auf 5 °C zu halten.

Anmerkung

Wenn die Probelösung einen Niederschlag aufweist, ist dieser vermutlich auf die Reaktion von Hg (II) mit einer reduzierten Schwefelverbindung zurückzuführen. Der Niederschlag ist vor der Analyse durch Filtrieren oder Zentrifugieren zu entfernen.

6.2. Analyse

Die Proben müssen mindestens 20 Minuten nach der Probenahme stengelassen werden, damit sich gesammeltes Ozon zersetzen kann. Die Probelösung ist dann quantitativ in einen 25-ml-Meßkolben zu geben, wobei etwa 5 ml Wasser zum Spülen verwendet werden.

Es ist eine Blindprobe vorzubereiten. Dabei sind etwa 10 ml nicht exponierter Absorptionslösung (4.2) in einen 25-ml-Meßkolben zu geben, die nachstehend beschriebenen Reagenzien hinzuzufügen und unter Verwendung von 10-mm-Zellen die Extinktion gegen destilliertes Wasser abzulesen. Dieser Wert ist mit dem für die Blindprobe verzeichneten Wert, der bei der Vorbereitung der Eichkurve erhalten wird, zu vergleichen. Differenzen zwischen den beiden Werten von mehr als 10 % sind ein Anzeichen für die Kontaminierung des destillierten Wassers oder der Reagenzien beziehungsweise der Zersetzung der Reagenzien, d. h., daß frische Reagenzien zubereitet werden müssen.

In jeden Meßkolben ist 1 ml Amidosulfonsäurelösung (4.8) zu geben, die man 10 Minuten lang reagieren läßt, um das Nitrit der Stickstoffoxide zu zerstören. Danach sind genau 2 ml der Formaldehydlösung (4.7) und 5 ml des Pararosanilinreagens (4.6) in die Meßkolben zu pipettieren. Bis zur Marke mit frisch gekochtem und abgekühltem destilliertem Wasser auffüllen und bei 20 °C in einem thermostatisch geregelten Bad lagern. Nach 30 bis 60 Minuten ist die Extinktion der Probe und der Blindprobe mit destilliertem Wasser in der Bezugzelle zu messen.

Die Farblösung soll nicht in der Zelle verbleiben, da sich sonst ein Farbstoffilm auf den Wänden ablagert.

Anmerkung

Feste Zeitabstände zwischen dem Hinzufügen jedes Reagens — z. B. 1 Minute — sorgen für eine bessere Reproduzierbarkeit der Farbentwicklung.

Lösungen mit Extinktionen, die über der höchsten für die Kalibrierung verwendeten Konzentration liegen, können mit der Blindprobe auf das Sechsfache verdünnt werden, um eine

Skalablesung zu erhalten. Diese Ablesung stellt indessen nur eine Anzeige dar, die bei $\pm 10\%$ des tatsächlichen Extinktionswertes liegt.

6.3. Kalibrierung

6.3.1. Kalibrierung mit einer Schwefeldioxid/Luftmischung

Schwefeldioxid/Luftmischungen werden gemäß ISO/DIS 6349 zubereitet.

Zur Vorbereitung der Eichkurve, die eine graphische Darstellung der Extinktion bezogen auf die Schwefeldioxidkonzentration darstellt, sind innerhalb des unter 2 vorgeschriebenen Bereichs mindestens vier verschiedene Schwefeldioxid-Konzentrationsgradienten vorgeschrieben.

Das Probenahme- und das analytische Verfahren gemäß 6.1 bzw. 6.2 werden auf jede der Gasmischungen angewandt. Die Extinktionswerte werden gegen die gegebenen Schwefeldioxidkonzentrationen aufgetragen und eine Eichkurve erstellt.

6.3.2. Kalibrierung mit Natriumbisulfitlösung

Gradierte Mengen der Natriumbisulfit-Standardlösung (4.10) — 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 und 5,0 ml — sind in eine Reihe von 25-ml-Meßkolben zu pipettieren. Zu jedem Kolben ist genügend Tetrachloromercuratlösung (4.2) hinzuzufügen, um das Volumen auf etwa 10 ml zu bringen. Danach sind die unter 6.2 beschriebenen Reagenzien zuzugeben. Die Extinktionen sind mit destilliertem Wasser in der Bezugzelle zu messen. Zur Erzielung einer größeren Genauigkeit muß ein Bad mit gleichbleibender Temperatur verwendet werden. Die Temperatur bei der Kalibrierung sollte sich von der Temperatur bei der Analyse um nicht mehr als ± 1 Grad unterscheiden.

Die Extinktionen der Lösungen sind (als Ordinaten) gegen die gemäß Anhang B errechneten Mikrogramm Schwefeldioxid aufzutragen. Dabei erhält man eine lineare Beziehung. Der Schnittpunkt mit der senkrechten Achse der am besten den Meßpunkten entsprechenden Geraden liegt im allgemeinen innerhalb 0,02 Extinktionseinheiten der Blind(Nullproben)lösung, wenn 10-mm-Zellen verwendet werden. Der Kalibrierfaktor (Kehrwert der Steigung der Geraden) ist zu ermitteln. Dieser Kalibrierfaktor kann, vorausgesetzt, daß keine erheblichen Temperatur- oder pH-Wert-Änderungen auftreten, für die Berechnung der Ergebnisse verwendet werden. Um die Gültigkeit dieses Faktors zu gewährleisten, wird mindestens eine Kontrollprobe je Bestimmungssreihe empfohlen.

7. DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

7.1. Berechnung

Die Massenkonzentration von Schwefeldioxid ist wie folgt zu berechnen:

$$SO_2 = \frac{f(a_s - a_b)}{V}$$

wobei:

SO_2 = Massenkonzentration von Schwefeldioxid in Mikrogramm/Kubikmeter

f = Kalibrierfaktor (siehe 6.3.2)

a_s = Extinktion der Probelösung

a_b = Extinktion der Blindprobe

V = gesammeltes Luftvolumen in Kubikmeter

Anmerkung

Wird die Schwefeldioxidmassenkonzentration bei Bezugsbedingungen (25 °C, 1 bar) benötigt, muß das gesammelte Luftvolumen, V , durch den entsprechenden Wert des Volumens unter Bezugsbedingungen, V_R , ersetzt werden:

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

wobei:

p = barometrischer Druck, in bar

T = Temperatur der Luftprobe, in °C.

7.2. Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze von Schwefeldioxid in einer 10-ml-TCM-Lösung liegt zwischen 0,2 und 1,0 μg (entsprechend der zweifachen Standardabweichung). Dies entspricht Schwefeldioxidmassenkonzentrationen zwischen 7 und 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,002—0,011 ppm) in einer 30-l-Luftprobe (z. B. eine einstündige Probenahme bei 0,5 l/min).

7.3. Präzision und Genauigkeit

Bisher ist weder die Präzision und Genauigkeit der Methode für eine Reihe von Schwefeldioxidkonzentrationen mit hinreichender Sicherheit bestimmt noch die absolute Sammelwirksamkeit für ein breites Spektrum möglicher Probenahmen und Testsysteme bekanntgeworden.

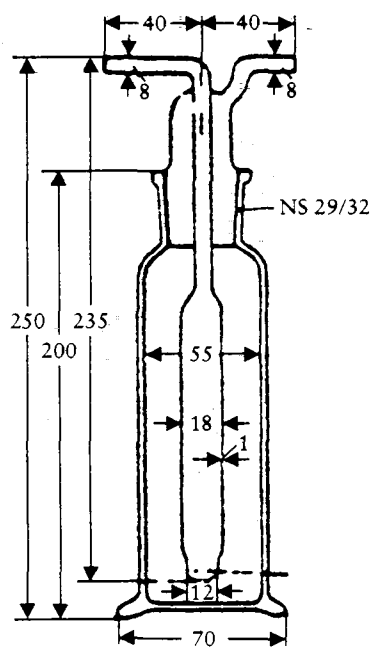
Die relative Standardabweichung einer vergleichbaren TCM-Methode für die Wiederholung wurde bei einer Konzentration von 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ⁽¹⁾ mit 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt.

8. LITERATUR

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

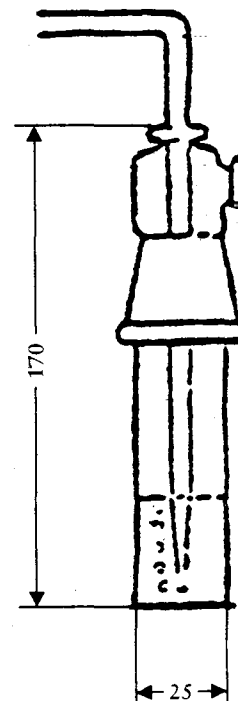
ANHANG A

ABSORBERMODELLE



Muenke-Flasche

75 ml
4 Öffnungen, 1 im Boden,
 \varnothing je 1,5



Miniaturisierte Probenahme-einrichtung

ANHANG B

STANDARDISIERUNG DER NATRIUMBISULFIT-STAMMLÖSUNG (4.9)

B. 1. Reagenzien

B. 1.1. 0,05 Mol/l Jodlösung, Stammlösung

12,7 g Jod, I₂, abwiegen, in einem 250-ml-Becher geben und 40 g Kaliumjodid, Ki, sowie 25 ml Wasser hinzugeben. Umrühren, bis alles aufgelöst ist, und die Lösung quantitativ in einen 1-l-Meßkolben überführen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

B. 1.2. Ca. 0,005 Mol/l Jod-Arbeitslösung

50 ml der Jod-Stammlösung (B 1.1) sind auf 500 ml mit Wasser zu verdünnen.

B. 1.3. 0,2 %ige Stärkeindikatorlösung

0,4 g lösliche Stärke und 0,002 g Quecksilber (II)-Jodid, HgI₂ (Konservierungsmittel) mit etwas Wasser zermahlen und die Paste langsam in 200 ml kochendes Wasser geben. Kochen lassen, bis die Lösung klar ist, abkühlen und in eine mit einem Glasstopfen verschlossene Flasche geben.

B. 1.4. Ca. 0,1 Mol/l Natriumthiosulfatlösung

25 g Natriumthiosulfat, Na₂S₂O₃ · 5 H₂O in 1 Liter frisch gekochtem abgekühltem destilliertem Wasser auflösen und 0,1 g Natriumkarbonat zu der Lösung hinzugeben. Die Lösung vor der Standardisierung einen Tag lang stehen lassen.

Zur Standardisierung 1,5 bei 180 °C getrocknetes Kaliumjodat, KIO₃, Primärstandard, in einen 500-ml-Meßkolben einwiegen und bis zur Marke mit Wasser verdünnen. 50 ml der Jodatlösung in einen 500-ML-Jodkolben überführen. 2 g Kaliumjodid und 10 ml einer 1:10-Verdünnung konzentrierter Chlorwasserstoffsäure hinzufügen. Den Meßkolben verstopfeln. Nach 5 Minuten mit Natriumthiosulfatlösung bis auf eine blaßgelbe Farbe titrieren. 5 ml des Stärkeindikators hinzufügen (B. 1.3) und die Titrierung vervollständigen. Die Molarität der Natriumthiosulfatlösung, M, ist wie folgt zu berechnen:

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

B. 1.5. Ca. 0,01 Mol/l Natriumthiosulfatlösung

50,0 ml Natriumthiosulfatlösung (B 1.4) mit Wasser auf 500 ml verdünnen und mischen. Die Lösung ist instabil und muß an dem Tag, an dem sie verwendet werden soll, durch Verdünnen der standardisierten Natriumthiosulfatlösung (B 1.4) frisch hergestellt werden.

B. 2. Verfahren

In einen 500-ml-Kolben 25 ml Wasser geben und 50 ml der Jodlösung (B 1.2) in den Kolben (hier als Kolben A [Blindprobe] bezeichnet) pipettieren. 25 ml der Natriumbisulfit-Stammlösung (4.9) in einen zweiten 500-ml-Kolben pipettieren und 50 ml Jodlösung (B 1.2) in diesen Kolben (hier als Kolben B Probe bezeichnet) pipettieren. Die Kolben verstopfeln und 5 Minuten lang reagieren lassen. Jeden Kolben mit Hilfe einer Bürette, die Natriumthiosulfatlösung (B 1.5) enthält, der Reihe nach bis auf eine blaßgelbe Farbe titrieren. Danach 5 ml Stärkelösung (B 1.3) hinzugeben und weiter titrieren bis die blaue Farbe verschwindet. Die Schwefeldioxidkonzentration in der Natriumbisulfit-Stammlösung (4.9) ist wie folgt zu berechnen:

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

A = Volumen der für die Titrierung der Blindprobe erforderlichen Natriumthiosulfatlösung (B 1.5) in ml

B = Volumen der für die Titrierung der Probe erforderlichen Natriumthiosulfatlösung (B 1.5) in ml

M = Molarität der Natriumthiosulfatlösung (= 0,01)

K = Mikroäquivalentgewicht für Schwefeldioxid = 32,030

V = entnommene Natriumbisulfit-Stammlösung in ml.

Die Schwefeldioxidkonzentration in der Bisulfit-Standardlösung (4.10) erhält man durch Dividieren des Ergebnisses durch 50.

ANHANG C

ENTFERNUNG VON QUECKSILBER AUS LÖSUNGSRESTEN

Dieser Anhang beschreibt eine Methode zur Beseitigung von Quecksilber aus den Resten von Lösungen, die bei der Verwendung der Absorptionslösung (4.2) anfallen.

C. 1. Reagenzien

C. 1.1. Natriumhydroxidlösung, etwa 400 g NaOH je Liter

C. 1.2. etwa 30 %iges Wasserstoffperoxid, H₂O₂, technische Qualität

C. 1.3. Natriumsulfid, Na₂S·9 H₂O, technische Qualität

C. 2. Verfahren

Restlösungen, deren Quecksilbergehalt zu hoch ist, um sie über den Ablauf zu verwerfen, sind in einem Polyäthylenbehälter mit einem Volumen von etwa 50 l zu sammeln. Wenn das gesammelte Volumen ca. 40 l erreicht, in der nachstehenden Reihenfolge unter Einblasen von Luft ein für die Neutralisierung ausreichendes Volumen Natriumhydroxidlösung (C. 1.1) und dann weitere 400 ml hinzugeben. 100 g Natriumsulfid (C. 1.3) und, nach 10 Minuten, langsam 400 ml Wasserstoffperoxidlösung (C. 1.2) zugeben.

Die Mischung 24 Stunden stehenlassen und dann absaugen und die klare Flüssigkeit verwerfen. Der Rückstand ist in einen anderen Behälter zu überführen.

ANHANG D

EIGENSCHAFTEN UND REINIGUNG VON PARAROSANILINHYDROCHLORID

D. 1. Prüfung der Reinheit des Reagens

1 ml der PRA-Lösung (4.4) mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnen. 5 ml in einen 50-ml-Meßkolben überführen und 5 ml einer 0,1 M Essigsäure-Natriumazetat-Pufferlösung hinzufügen. Bis zur Marke mit Wasser auffüllen und mischen.

1 Stunde warten und dann die Extinktion der Lösung in einem Spektrophotometer bei 540 nm in einer 10-mm-Zelle messen.

Die Pararosanilin (PRA)-Konzentration ist wie folgt zu berechnen:

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

wobei:

K = 21 300.

Wenn der Reinheitsgrad des Pararosanilins unter 95 % liegt, muß das Reagens mit einem der Verfahren gemäß D. 2 und D. 3 gereinigt werden.

D. 2. Reinigung durch Extraktion

In einem 250-ml-Scheidetrichter sind je 100 ml 1-Butanol und 1 M HCl auszubalancieren. 0,1 g Pararosanilhydrochlorid (PRA) in einem Becher einwiegen. 50 ml der ausbalancierten Säure hinzufügen und einige Minuten lang stehenlassen. 50 ml des ausbalancierten 1-Butanol in einen 125-ml-Scheidetrichter hinzufügen. Die farbstoffhaltige Säurelösung in den Trichter überführen und extrahieren. Die violette Verunreinigung in die organische Phase überführen. Die untere (wäßrige) Phase in einen anderen Scheidetrichter überführen und 20-ml-Mengen 1-Butanol hinzufügen. Dies ist im allgemeinen ausreichend, um nahezu die gesamte violette Verunreinigung zu beseitigen, die einen Beitrag zur Blindprobe leistet. Weist die 1-Butanolphase nach 5 Extraktionen noch immer die violette Verunreinigung auf, ist diese Farbcharge zu verwerfen.

Nach der Endextraktion ist die wäßrige Phase durch einen Baumwollpfropfen in einen 50-ml-Meßkolben zu filtern und mit 1 M HCl bis auf die Marke aufzufüllen. Dieses Stammreagens wird gelbrot.

Anmerkung

Bestimmte 1-Butanolchargen enthalten Oxydantien, die eine Schwefeldioxidsenke darstellen. Überprüfen durch Schütteln von 20 ml 1-Butanol mit 5 ml einer 15 %igen Kaliumjodidlösung. Tritt in der Alkoholphase eine gelbliche Farbe auf, ist das 1-Butanol erneut aus Silberoxid zu destillieren.

D. 3. Reinigung durch Rekristallisation

1 g Pararosanilinhydrochlorid in 250 ml 2,5 M-Chlorwasserstoffsäure auflösen. Die Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur stehenlassen. Nach dem Filtrieren wird das Pararosanilin durch Hinzufügen eines geringfügigen Überschusses von 2,5 M-Natriumhydroxidlösung umgefällt.

Der Niederschlag ist in einem Filtertrichter (Porosität 3) zu sammeln. Das Filtrat sollte farblos sein. Der Niederschlag ist mit destilliertem Wasser zu waschen, um überschüssiges Natriumhydroxid und das gebildete Natriumchlorid zu entfernen.

Der Niederschlag ist in 70 ml Methanol aufzulösen, das bis zum Kochen erwärmt wird; schließlich sind 300 ml Wasser bei 80 °C hinzuzufügen. Die Lösung bei Raumtemperatur stehenlassen. Das Pararosanilin wird langsam umgefällt. Die Ausbeute der Rekristallisation liegt bei etwa 64 %. Pararosanilin dunkelt zwischen 200 und 205 °C und zersetzt sich bei 285 °C.

Literatur

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