

380L0779

Αριθ. L 229/30

Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων

30. 8. 80

ΟΔΗΓΙΑ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ

της 15ης Ιουλίου 1980

όσον αφορά τις οριακές τιμές και τις καθοδηγητικές τιμές ποιότητας της ατμόσφαιρας για το διοξείδιο του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια

(80/779/ΕΟΚ)

ΤΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ ΤΩΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΩΝ ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ,

Έχοντας υπόψη:

τη συνθήκη για την ίδρυση της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας, και ιδίως τα άρθρα 100 και 235,

την πρότασι της Επιτροπής,

τη γνώμη του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (1),

τη γνώμη της Οικονομικής και Κοινωνικής Επιτροπής (2),

Εκτιμώντας:

ότι τα προγράμματα δράσης των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων σε θέματα περιβάλλοντος του 1973 (3) και 1977 (4) προβλέπουν ότι πρέπει να δοθεί προτεραιότητα στη λήψη μέτρων κατά του διοξειδίου του θείου και των αιωρούμενων σωματιδίων λόγω της τοξικότητάς τους και της κατάστασης των γνώσεων σχετικά με τις επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον·

ότι οποιαδήποτε ασυμφωνία μεταξύ των διατάξεων που ήδη εφαρμόζονται ή που δρίσκονται στο στάδιο της προετοιμασίας στα διάφορα κράτη μέλη όσον αφορά το διοξείδιο του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια στον αέρα μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία άνισων συνθηκών ανταγωνισμού και, συνεπώς, να έχει άμεση επίπτωση στη λειτουργία της κοινής αγοράς· ότι, για το λόγο αυτό, πρέπει να επιτευχθεί στον τομέα αυτό η προσέγγιση των νομοθετικών διατάξεων που προβλέπεται στο άρθρο 100 της συνθήκης·

ότι μια από τις βασικές αποστολές της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας είναι να προάγει την αρμονική ανάπτυξη των οικονομικών δραστηριοτήτων στο σύνολο της Κοινότητας και τη συνεχή και ισόρροπη επέκτασή τους αποστολή που δεν μπορεί να νοηθεί χωρίς καταπολέμηση της ρύπανσης, βελτίωση της ποιότητας ζωής και προστασία του περιβάλλοντος· ότι, επειδή οι εξουσίες

που απαιτούνται για το σκοπό αυτό δεν προβλέπονται από τη συνθήκη, πρέπει να γίνει προσφυγή στο άρθρο 235 της συνθήκης·

ότι πρέπει, με στόχο κυρίως την προστασία της υγείας του ανθρώπου, να καθορισθούν γι' αυτούς τους δύο ρυπαντές οριακές τιμές των οποίων η υπέρβαση δεν πρέπει να επιτρέπεται στην επικράτεια των κρατών μελών κατά τη διάρκεια καθορισμένων χρονικών περιόδων· ότι οι τιμές αυτές θα πρέπει να βασίζονται στα αποτελέσματα των εργασιών στο πλαίσιο της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας, ιδίως όσον αφορά τις σχέσεις δόσης/αποτελέσματος, που εξετάζονται ταυτόχρονα για το διοξείδιο του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια·

ότι, παρά τα λαμβανόμενα μέτρα, η τήρηση των οριακών τιμών μπορεί να μην είναι δυνατή σε ορισμένες ζώνες· ότι, για το λόγο αυτό, πρέπει να επιτρέπονται στα κράτη μέλη περιορισμένες χρονικά παρεκκλίσεις, με τον όρο ότι τα κράτη αυτά θα υποβάλλουν στην Επιτροπή προγράμματα για την προοδευτική βελτίωση της ποιότητας του αέρα σ' αυτές τις ζώνες·

ότι πρέπει επίσης να ορισθούν καθοδηγητικές τιμές που θα χρησιμεύσουν για την μακροπρόθεσμη πρόληψη στον τομέα της υγείας και της προστασίας του περιβάλλοντος και οι οποίες θα αποτελέσουν σημεία αναφοράς για τη θέσπιση ειδικών καθεστώτων στο εσωτερικό των ζωνών που καθορίζουν τα κράτη μέλη·

ότι τα μέτρα που λαμβάνονται δυνάμει της παρούσας οδηγίας πρέπει να είναι από οικονομική άποψη πραγματοποιήσιμα και να συμβιβάζονται με μια ισόρροπη ανάπτυξη·

ότι πρέπει να θεσπισθεί κατάλληλος έλεγχος της ποιότητας της ατμόσφαιρας, και ιδιαίτερα της τήρησης των οριακών τιμών· ότι τα κράτη μέλη υποχρεούνται να ιδρύσουν σταθμούς μέτρησης, αποστολή των οποίων θα είναι η παροχή των στοιχείων που απαιτούνται για την εφαρμογή της οδηγίας·

ότι, επειδή στα κράτη μέλη εφαρμόζονται διαφορετικές μέθοδοι δειγματοληψίας και ανάλυσης, πρέπει να επιτρέπεται, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, η χρησιμο-

(1) ΕΕ αριθ. C 83 της 4. 4. 1977, σ. 44.

(2) ΕΕ αριθ. C 204 της 30. 8. 1976, σ. 34.

(3) ΕΕ αριθ. C 112 της 20. 12. 1973, σ. 1.

(4) ΕΕ αριθ. C 139 της 13. 6. 1977, σ. 1.

ποίηση μεθόδων δειγματοληψίας και μέτρησης διαφορετικών από τις μεθόδους αναφοράς που προβλέπει η οδηγία·

ότι, εξαιτίας της εφαρμογής εκ μέρους ορισμένων κρατών μελών ιδιαίτερων μεθόδων δειγματοληψίας και ανάλυσης που δεν είναι εύκολο να συσχετισθούν με τις μεθόδους αναφοράς, είναι αναγκαίο να καθορίσει η οδηγία διαφορετικές οριακές τιμές που πρέπει να τηρούνται σε περίπτωση εφαρμογής των μεθόδων αυτών· ότι, επιπλέον, τα ενδιαφερόμενα κράτη μέλη πρέπει να εκτελούν, σε σειρά αντιπροσωπευτικών σταθμών, παράλληλες μετρήσεις εφαρμόζοντας, εκτός από τις δικές τους μεθόδους μέτρησης, τις μεθόδους αναφοράς· ότι η Επιτροπή, έχοντας υπόψη αυτές τις παράλληλες μετρήσεις και την ανάγκη αποφυγής μεροληπτικών διατάξεων, θα πρέπει να υποβάλει νέες προτάσεις·

ότι, σε συνάρτηση με την τεχνική και επιστημονική πρόοδο που σημειώνεται στον τομέα αυτό, είναι επιθυμητή η μεταγενέστερη ανάπτυξη των μεθόδων αναφοράς για τη δειγματοληψία και την ανάλυση που αναφέρονται στην παρούσα οδηγία· ότι, προκειμένου να διευκολυνθεί η διεξαγωγή των απαραίτητων προς το σκοπό αυτό εργασιών, πρέπει να προβλεφθεί διαδικασία που να καθιερώνει στενή συνεργασία μεταξύ των κρατών μελών και της Επιτροπής στα πλαίσια της επιτροπής για την προσαρμογή στην τεχνική και επιστημονική πρόοδο,

ΕΞΕΛΩΣΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΟΔΗΓΙΑ:

Άρθρο 1

Αντικείμενο της παρούσας οδηγίας είναι ο καθορισμός οριακών τιμών (παράρτημα I) και καθοδηγητικών τιμών (παράρτημα II) για το διοξειδίο του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα, καθώς και ο καθορισμός των όρων εφαρμογής των τιμών αυτών με στόχο τη βελτίωση:

- της προστασίας της υγείας του ανθρώπου,
- της προστασίας του περιβάλλοντος.

Άρθρο 2

1. Ως «οριακές τιμές» νοούνται:

- οι συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου και αιωρούμενων σωματιδίων που εξετάζονται ταυτόχρονα σύμφωνα με τον πίνακα Α του παραρτήματος I καθώς, και
- οι συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων που εξετάζονται χωριστά σύμφωνα με τον πίνακα Β του παραρτήματος I,

οι οποίες δεν πρέπει να υπερβαίνονται στο σύνολο της επικράτειας των κρατών μελών κατά τη διάρκεια καθορισμένων χρονικών περιόδων και σύμφωνα με τις συνθήκες που ορίζονται στα ακόλουθα άρθρα, με στόχο κυρίως την προστασία της υγείας του ανθρώπου.

2. Ως «καθοδηγητικές τιμές» νοούνται οι συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου και αιωρούμενων σωματιδίων

που αναφέρονται στο παράρτημα II για καθορισμένες χρονικές περιόδους και οι οποίες προορίζονται να χρησιμεύσουν:

- για την μακροπρόθεσμη πρόληψη σε θέματα υγείας και προστασίας του περιβάλλοντος,
- ως σημεία αναφοράς για τη θέσπιση ειδικών καθεστώτων στο εσωτερικό ζωνών που καθορίζουν τα κράτη μέλη.

Άρθρο 3

1. Με την επιφύλαξη των κατωτέρω διατάξεων, τα κράτη μέλη λαμβάνουν τα κατάλληλα μέτρα ώστε, από την 1η Απριλίου 1983, οι συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου και αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα να μην υπερβαίνουν τις οριακές τιμές που προβλέπονται στο παράρτημα I.

2. Στην περίπτωση που ένα κράτος μέλος κρίνει ότι οι συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου και αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι δυνατό, παρά τα μέτρα που έχουν ληφθεί, να υπερβούν, μετά από την 1η Απριλίου 1983, σε ορισμένες ζώνες, τις οριακές τιμές που προβλέπονται στο παράρτημα I, το κράτος αυτό ενημερώνει σχετικά την Επιτροπή πριν από την 1η Οκτωβρίου 1982.

Το κράτος μέλος διαβιβάζει ταυτόχρονα στην Επιτροπή προγράμματα με στόχο την προοδευτική βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα στις ζώνες αυτές. Τα προγράμματα αυτά, που έχουν καταρτισθεί με βάση κατάλληλα στοιχεία σχετικά με τη φύση, την προέλευση και την εξέλιξη της ρύπανσης, περιγράφουν ιδιαίτερα τα μέτρα που έχουν ήδη ληφθεί ή που πρόκειται να ληφθούν, καθώς και τις διαδικασίες που εφαρμόζονται ή που πρόκειται να εφαρμοσθούν από το κράτος μέλος. Στόχος των μέτρων και των διαδικασιών αυτών πρέπει να είναι η μείωση, στο εσωτερικό αυτών των ζωνών, των συγκεντρώσεων διοξειδίου του θείου και αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα σε επίπεδα κατώτερα ή ίσα προς τα επίπεδα των οριακών τιμών που προβλέπονται στο παράρτημα I, το συντομότερο δυνατόν και, το αργότερο, μέχρι την 1η Απριλίου 1993.

Άρθρο 4

1. Στις ζώνες όπου το ενδιαφερόμενο κράτος μέλος κρίνει ότι είναι αναγκαίο να περιορισθεί ή να προληφθεί η προβλεπόμενη αύξηση της ρύπανσης από διοξειδίο του θείου και αιωρούμενα σωματίδια, ρύπανση που οφείλεται κυρίως στην αστική ή βιομηχανική ανάπτυξη, το κράτος μέλος καθορίζει, λαμβάνοντας ως σημείο αναφοράς τις καθοδηγητικές τιμές που προβλέπονται στο παράρτημα II, τιμές που πρέπει να είναι χαμηλότερες από τις οριακές τιμές του παραρτήματος I.

2. Στις ζώνες της επικράτειάς του όπου το κράτος μέλος κρίνει ότι πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προστασία στο περιβάλλον, το ενδιαφερόμενο κράτος μέλος καθορίζει τιμές που είναι γενικά χαμηλότερες από τις καθοδηγητικές τιμές του παραρτήματος II.

3. Τα κράτη μέλη ενημερώνουν την Επιτροπή σχετικά με τις τιμές, τις προθεσμίες και τα χρονοδιαγράμματα

που έχουν καθορίσει για τις ζώνες που αναφέρονται στις παραγράφους 1 και 2, καθώς και σχετικά με τα κατάλληλα μέτρα που ενδεχόμενα έχουν λάβει.

Άρθρο 5

Εκτός από τις διατάξεις που αναφέρονται στο άρθρο 3 παράγραφος 1 και στο άρθρο 4 παράγραφος 1, τα κράτη μέλη, ενδιαφερόμενα για τη λήψη συμπληρωματικών προφυλακτικών μέτρων για τη διασφάλιση της προστασίας της υγείας και του περιβάλλοντος, επιδιώκουν να πλησιάσουν τις καθοδηγητικές τιμές του παραρτήματος II εκεί όπου οι συγκεντρώσεις που μετρούνται υπερβαίνουν τις τιμές αυτές.

Άρθρο 6

Τα κράτη μέλη ιδρύουν σταθμούς μέτρησης, αποστολή των οποίων είναι να παρέχουν τα στοιχεία που απαιτούνται για την εφαρμογή της παρούσας οδηγίας, ιδιαίτερα στις ζώνες εκείνες όπου μπορεί να σημειωθεί προσέγγιση ή υπέρβαση των οριακών τιμών που προβλέπονται στο άρθρο 3 παράγραφος 1, καθώς και στις ζώνες που αναφέρονται στο άρθρο 3 παράγραφος 2· οι σταθμοί πρέπει να εγκατασταθούν σε χώρους όπου η ρύπανση θεωρείται ότι είναι μεγαλύτερη και όπου οι συγκεντρώσεις που μετρούνται είναι αντιπροσωπευτικές των τοπικών συνθηκών.

Άρθρο 7

1. Από την έναρξη ισχύος της παρούσας οδηγίας, τα κράτη μέλη ενημερώνουν την Επιτροπή, το αργότερο έξι μήνες μετά το τέλος (31 Μαρτίου) της ετήσιας περιόδου αναφοράς, σχετικά με τις περιπτώσεις υπέρβασης των οριακών τιμών που προβλέπονται στο παράρτημα I και σχετικά με τις συγκεντρώσεις που έχουν καταγραφεί.

2. Γνωστοποιούν επίσης στην Επιτροπή, το αργότερο ένα έτος μετά το τέλος της ετήσιας περιόδου αναφοράς, τους λόγους αυτών των υπερβάσεων, καθώς και τα μέτρα που έλαβαν για να αποφευχθεί η επανάληψή τους.

3. Επιπλέον, τα κράτη μέλη ανακοινώνουν στην Επιτροπή, ύστερα από αίτησή της, πληροφορίες σχετικά με τις συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου και αιωρούμενων σωματιδίων στις ζώνες που έχουν καθορίσει σύμφωνα με το άρθρο 4 παράγραφοι 1 και 2.

Άρθρο 8

Η Επιτροπή δημοσιεύει κάθε χρόνο συνοπτική έκθεση σχετικά με την εφαρμογή της παρούσας οδηγίας.

Άρθρο 9

Η εφαρμογή των μέτρων που λαμβάνονται δυνάμει της παρούσας οδηγίας δεν πρέπει να έχει ως συνέπεια αισθητή υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα εκεί όπου το επίπεδο ρύπανσης από διοξείδιο του θείου και αιωρούμενα σωματίδια, τη στιγμή της θέσης σε ισχύ της οδηγίας, είναι χαμηλό σε σχέση με τις οριακές τιμές που προβλέπονται στο παράρτημα I.

Άρθρο 10

1.- Για την εφαρμογή της παρούσας οδηγίας, τα κράτη μέλη χρησιμοποιούν είτε τις μεθόδους αναφοράς για τη δειγματοληψία και την ανάλυση που αναφέρονται στο παράρτημα III, είτε οποιαδήποτε άλλη μέθοδο δειγματοληψίας και ανάλυσης σχετικά με την οποία αποδεικνύουν στην Επιτροπή σε τακτικά χρονικά διαστήματα:

— είτε ότι η μέθοδος αυτή εξασφαλίζει ικανοποιητική συσχέτιση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται κατά την εφαρμογή της μεθόδου αναφοράς,

— είτε ότι οι μετρήσεις που γίνονται παράλληλα με τη μέθοδο αναφοράς σε μια σειρά αντιπροσωπευτικών σταθμών, που έχουν επιλεγεί σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 6, αποδεικνύουν ότι υπάρχει σταθερή λογικά σχέση μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται εφαρμόζοντας αυτή τη μέθοδο και των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται εφαρμόζοντας τη μέθοδο αναφοράς.

2. Με την επιφύλαξη των διατάξεων της παρούσας οδηγίας, ένα κράτος μέλος μπορεί επίσης να χρησιμοποιήσει, ενώ αναμένεται η απόφαση του Συμβουλίου σχετικά με τις προτάσεις της Επιτροπής που αναφέρονται στην παράγραφο 4, τις μεθόδους δειγματοληψίας και ανάλυσης που προβλέπονται στο παράρτημα IV, καθώς και τις τιμές που συνδέονται με τις μεθόδους αυτές και που καθορίζονται επίσης στο παράρτημα IV, αντί για τις οριακές τιμές που προβλέπονται στο παράρτημα I.

3. Το κράτος μέλος που αποφασίζει να εφαρμόσει τις διατάξεις της παραγράφου 2 πρέπει να πραγματοποιήσει παράλληλες μετρήσεις σε μια σειρά αντιπροσωπευτικών σταθμών μέτρησης, που έχουν επιλεγεί σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 6, για να διαπιστωθεί η αντίστοιχη αυστηρότητα των οριακών τιμών που ορίζονται στο παράρτημα IV και στο παράρτημα I. Τα αποτελέσματα αυτών των παράλληλων μετρήσεων, συμπεριλαμβανομένων ιδιαίτερα των περιπτώσεων κατά τις οποίες σημειώθηκε υπέρβαση των οριακών τιμών που ορίζονται στο παράρτημα I καθώς και των συγκεντρώσεων που έχουν μετρηθεί, ανακοινώνονται τακτικά στην Επιτροπή, τουλάχιστο δύο φορές το έτος, για να συμπεριληφθούν στην ετήσια έκθεση που προβλέπεται στο άρθρο 8.

4. Η Επιτροπή, μετά την πάροδο πέντε ετών αλλά μέσα σε έξι έτη από τη λήξη της προθεσμίας των 24 μηνών που αναφέρεται στο άρθρο 15 παράγραφος 1, υποβάλλει στο Συμβούλιο έκθεση σχετικά με τα αποτελέσματα των παράλληλων μετρήσεων που έχουν εκτελεσθεί δυνάμει της παραγράφου 3 και, λαμβάνοντας υπόψη κυρίως αυτά τα αποτελέσματα και την ανάγκη αποφυγής μεροληπτικών διατάξεων, υποβάλλει προτάσεις σχετικά με την παράγραφο 2 και το παράρτημα IV. Η Επιτροπή, στην έκθεσή της που προβλέπεται στο άρθρο 8, αναφέρει αν διαπίστωσε σημαντικές και επαναλαμβανόμενες υπερβάσεις των οριακών τιμών του παραρτήματος I.

5. Η Επιτροπή εκτελεί, σε επιλεγμένους τόπους στα κράτη μέλη και σε συνεργασία με αυτά, μελέτες δειγματοληψίας και ανάλυσης, αφενός, του διοξειδίου του θείου και, αφεντέρου, του μαύρου καπνού και των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι μελέτες αυτές έχουν στόχο κυρίως να προωθήσουν την εναρμόνιση των μεθόδων δειγματοληψίας και ανάλυσης αυτών των ρυπαντών.

Άρθρο 11

1. Πριν από τον καθορισμό, σε μεθοριακές περιοχές, τιμών για τις συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου και αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα σύμφωνα με το άρθρο 4 παράγραφοι 1 και 2, τα κράτη μέλη προβαίνουν σε σχετικές διαβουλεύσεις. Η Επιτροπή μπορεί να παρίσταται σ' αυτές τις διαβουλεύσεις.

2. Σε περίπτωση υπέρβασης ή κινδύνου υπέρβασης των οριακών τιμών του παραρτήματος I ή των τιμών που προβλέπονται στο άρθρο 4 παράγραφοι 1 και 2 εξαιτίας σημαντικής ρύπανσης που προέρχεται ή που μπορεί να προέρχεται από ένα άλλο κράτος μέλος και εφόσον οι τιμές αυτές έχουν αποτελέσει, σύμφωνα με την παράγραφο 1, αντικείμενο προηγούμενων διαβουλεύσεων, τα ενδιαφερόμενα κράτη μέλη διαβουλεύονται με στόχο την εξομάλυνση της κατάστασης. Η Επιτροπή μπορεί να παρίσταται σ' αυτές τις διαβουλεύσεις.

Άρθρο 12

Η διαδικασία των άρθρων 13 και 14, που αποβλέπει στην προσαρμογή της παρούσας οδηγίας στην τεχνική πρόοδο, αναφέρεται στη μεταγενέστερη ανάπτυξη των μεθόδων αναφοράς για τη δειγματοληψία και την ανάλυση που προβλέπονται στο παράρτημα III. Η προσαρμογή αυτή δεν πρέπει να έχει ως αποτέλεσμα την άμεση ή έμμεση τροποποίηση των εφαρμοζόμενων τιμών συγκέντρωσης που ορίζονται στα παραρτήματα I και II.

Άρθρο 13

1. Για τους σκοπούς του άρθρου 12, συνιστάται επιτροπή για την προσαρμογή της παρούσας οδηγίας στην επιστημονική και τεχνική πρόοδο, που στο εξής καλείται «επιτροπή», η οποία απαρτίζεται από αντιπροσώπους των κρατών μελών και προεδρεύεται από εκπρόσωπο της Επιτροπής.

2. Η επιτροπή θεσπίζει τον εσωτερικό κανονισμό της.

Άρθρο 14

1. Στην περίπτωση που γίνεται προσφυγή στη διαδικασία που ορίζεται στο παρόν άρθρο, η επιτροπή συγκαλείται από τον πρόεδρό της, είτε με δική του πρωτοβουλία είτε ύστερα από αίτηση του αντιπροσώπου ενός κράτους μέλους.

2. Ο εκπρόσωπος της Επιτροπής υποβάλλει στην επιτροπή σχέδιο των μέτρων που πρέπει να ληφθούν. Η επιτροπή γνωμοδοτεί σχετικά με το σχέδιο αυτό μέσα σε προθεσμία που μπορεί να καθορίζει ο πρόεδρος ανάλογα με τον επείγοντα χαρακτήρα του θέματος. Η επιτροπή αποφασίζει με πλειοψηφία 41 ψήφων. Οι ψήφοι των κρατών μελών σταθμίζονται σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 148 παράγραφος 2 της συνθήκης. Ο πρόεδρος δεν μετέχει στην ψηφοφορία.

3. Η Επιτροπή εγκρίνει τα μέτρα που προτείνονται εφόσον είναι σύμφωνα με τη γνώμη της επιτροπής.

Όταν τα προτεινόμενα μέτρα δεν είναι σύμφωνα με τη γνώμη της επιτροπής ή ελλείψει γνώμης, η Επιτροπή υποβάλλει χωρίς καθυστέρηση, στο Συμβούλιο, πρόταση σχετικά με τα μέτρα που πρέπει να ληφθούν. Το Συμβούλιο αποφασίζει με ειδική πλειοψηφία.

Αν το Συμβούλιο δεν αποφασίσει μέσα σε προθεσμία τριών μηνών από την ημερομηνία υποβολής της πρότασης της Επιτροπής, τα προτεινόμενα μέτρα εγκρίνονται από την Επιτροπή.

Άρθρο 15

1. Τα κράτη μέλη θέτουν σε ισχύ τις αναγκαίες νομοθετικές, κανονιστικές και διοικητικές διατάξεις για τη συμμόρφωσή τους προς την παρούσα οδηγία σε προθεσμία 24 μηνών από την κοινοποίησή της και ενημερώνουν αμέσως την Επιτροπή.

2. Τα κράτη μέλη ανακοινώνουν στην Επιτροπή τα κείμενα των διατάξεων εσωτερικού δικαίου που θεσπίζουν στον τομέα που καλύπτεται από την παρούσα οδηγία.

Άρθρο 16

Η παρούσα οδηγία απευθύνεται στα κράτη μέλη.

Βρυξέλλες, 15 Ιουλίου 1980.

Για το Συμβούλιο

Ο Πρόεδρος

J. SANTER

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΟΡΙΑΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

(όπως μετρούνται με τη μέθοδο του μαύρου καπνού)

ΠΙΝΑΚΑΣ Α

Οριακές τιμές για το διοξείδιο του θείου (εκφρασμένες σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$) με τις συναφείς τιμές για τα αιωρούμενα σωματίδια (όπως μετρούνται με τη μέθοδο του μαύρου καπνού⁽¹⁾), εκφρασμένες σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$

| Περίδος αναφοράς | Οριακή τιμή για το διοξείδιο του θείου | Συναφής τιμή για τα αιωρούμενα σωματίδια |
|---|---|---|
| Έτος | 80 (διάμεσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) | > 40 (διάμεσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |
| | 120 (διάμεσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) | \leq 40 (διάμεσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |
| Χειμώνας (1 Οκτωβρίου έως 31 Μαρτίου) | 130 (διάμεσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του χειμώνα) | > 60 (διάμεσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του χειμώνα) |
| | 180 (διάμεσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του χειμώνα) | \leq 60 (διάμεσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του χειμώνα) |
| Έτος (αποτελείται από μονάδες περιόδων μέτρησης 24 ωρών) | 250 ⁽²⁾ (980 εκατοστημόριο όλων των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) | > 150 (980 εκατοστημόριο όλων των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |
| | 350 ⁽²⁾ (980 εκατοστημόριο όλων των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) | \leq 150 (980 εκατοστημόριο όλων των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |

(¹) Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μαύρου καπνού σύμφωνα με τη μέθοδο του ΟΟΣΑ, έχουν μετατραπεί σε σταθμικές μονάδες, όπως αυτό περιγράφεται από τον ΟΟΣΑ (βλέπε παράρτημα ΙΙΙ).

(²) Τα κράτη μέλη πρέπει να λαμβάνουν όλα τα κατάλληλα μέτρα για να διασφαλίσουν ότι η τιμή αυτή δεν θα ξεπερνιέται για περισσότερες από τρεις συνεχόμενες ημέρες. Επιπλέον, τα κράτη μέλη πρέπει να καταβάλλουν προσπάθειες για να προλαμβάνουν και να μειώνουν τέτοιες υπερβάσεις της τιμής αυτής.

ΠΙΝΑΚΑΣ Β

Οριακές τιμές για τα αιωρούμενα σωματίδια [όπως μετρούνται με τη μέθοδο του μαύρου καπνού⁽¹⁾], εκφρασμένες σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$

| Περίοδος αναφοράς | Οριακή τιμή για τα αιωρούμενα σωματίδια |
|---|---|
| Έτος | 80 (διάμεσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |
| Χειμώνας (1 Οκτωβρίου έως 31 Μαρτίου) | 130 (διάμεσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του χειμώνα) |
| Έτος (αποτελείται από μονάδες περιόδων μέτρησης των 24 ωρών) | 250 ⁽²⁾ (98ο εκατοστημόριο όλων των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |

(¹) Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μαύρου καπνού σύμφωνα με τη μέθοδο του ΟΟΣΑ έχουν μετατραπεί σε σταθμικές μονάδες, όπως αυτό περιγράφεται από τον ΟΟΣΑ (βλέπε παράρτημα III).

(²) Τα κράτη μέλη πρέπει να λαμβάνουν όλα τα κατάλληλα μέτρα για να διασφαλίσουν ότι η τιμή αυτή δεν θα ξεπερνιέται για περισσότερες από τρεις συνεχόμενες ημέρες. Επιπλέον, τα κράτη μέλη πρέπει να καταβάλουν προσπάθειες για να προλαμβάνουν και να μειώνουν τέτοιες υπερβάσεις της τιμής αυτής.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΚΑΘΟΔΗΓΗΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

(όπως μετρούνται με τη μέθοδο του μαύρου καπνού)

ΠΙΝΑΚΑΣ Α

(Καθοδηγητικές τιμές για το διοξείδιο του θείου, εκφρασμένες σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| Περίοδος αναφοράς | Καθοδηγητική τιμή για το διοξείδιο του θείου |
|-------------------|---|
| Έτος | 40 έως 60 (αριθμητικός μέσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |
| 24 ώρες | 100 έως 150 (καθημερινή μέση τιμή) |

ΠΙΝΑΚΑΣ Β

Καθοδηγητικές τιμές για τα αιωρούμενα σωματίδια (όπως μετρούνται με τη μέθοδο του μαύρου καπνού^(*)), εκφρασμένες σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$

| Περίοδος αναφοράς | Καθοδηγητική τιμή για τα αιωρούμενα σωματίδια |
|-------------------|---|
| Έτος | 40 έως 60 (αριθμητικός μέσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |
| 24 ώρες | 100 έως 150 (καθημερινή μέση τιμή) |

(*) Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μαύρου καπνού σύμφωνα με τη μέθοδο του ΟΟΣΑ έχουν μετατραπεί σε σταθμικές μονάδες, όπως αυτό περιγράφεται από τον ΟΟΣΑ (βλέπε παράρτημα ΙΙΙ).

*ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ***ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΥ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΗΣ ΟΔΗΓΙΑΣ ΑΥΤΗΣ****A. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ**

Η μέθοδος αναφοράς δειγματοληψίας για τον προσδιορισμό του διοξειδίου του θείου χρησιμοποιεί τον εξοπλισμό που περιγράφεται στο διεθνές πρότυπο ISO-4219, πρώτη έκδοση 1979/09/15. η περίοδος δειγματοληψίας είναι κανονικά 24 ώρες.

Η μέθοδος αναφοράς για την ανάλυση είναι η μέθοδος που περιγράφεται λεπτομερειακά στο παράρτημα V και που βασίζεται στο σχέδιο του διεθνούς προτύπου ISO DP-6767, αναθεώρηση Φεβρουαρίου 1979: «Ποιότητα της ατμόσφαιρας — Προσδιορισμός της συγκέντρωσης μάζας του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος — Μέθοδος τετραχλωροϋδραγουρικού άλατος (TCM)/παραροζανιλίνης». Η αναλυτική μέθοδος αυτή βασίζεται στην αρχή της χρωματογραφικής αντίδρασης με παραροζανιλίνη.

B. ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Για τον προσδιορισμό του μαύρου καπνού και τη μετατροπή του σε σταθμικές μονάδες, θεωρείται ως μέθοδος αναφοράς η μέθοδος που έχει προτυποποιήσει η ομάδα εργασίας του ΟΟΣΑ για τις μεθόδους μέτρησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και τις τεχνικές έρευνας (1964).

Για τις παραπάνω μεθόδους που έχουν τυποποιηθεί από τον ISO και τον ΟΟΣΑ αντίστοιχα, τα κείμενα των μεταφράσεων που έχουν δημοσιευθεί από τους οργανισμούς αυτούς θα θεωρούνται αυθεντικά, καθώς και τα κείμενα των άλλων μεταφράσεων που η Επιτροπή θα θεωρήσει ότι συμφωνούν με αυτά.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV

ΟΡΙΑΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (ΟΠΩΣ ΜΕΤΡΟΥΝΤΑΙ ΜΕ ΜΙΑ ΣΤΑΘΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ), ΠΟΥ ΕΦΑΡΜΟΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΟΥ ΑΡΘΡΟΥ 10 ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ 2

ΠΙΝΑΚΑΣ Α

Οριακές τιμές για το διοξείδιο του θείου, εκφρασμένες σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$

| Περίοδος αναφοράς | Οριακή τιμή για το διοξείδιο του θείου |
|---|--|
| Έτος | 140 (αριθμητικός μέσος των τριακοντάλεπτων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |
| Έτος (αποτελείται από μονάδες τριακοντάλεπτων περιόδων μέτρησης) | 400 (95ο εκατοστημόριο όλων των τριακοντάλεπτων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |

ΠΙΝΑΚΑΣ Β

Οριακές τιμές για τα αιρούμενα σωματίδια (όπως μετρούνται με τη σταθμική μέθοδο που περιγράφεται στο τμήμα ii) παρακάτω), εκφρασμένες σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$

| Περίοδος αναφοράς | Οριακή τιμή για τα αιρούμενα σωματίδια |
|---|--|
| Έτος | 150 (αριθμητικός μέσος των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |
| Έτος (αποτελείται από μονάδες περιόδων μέτρησης 24 ωρών) | 300 (95ο εκατοστημόριο όλων των καθημερινών μέσων τιμών που λαμβάνονται στη διάρκεια του έτους) |

Οι μέθοδοι δειγματοληψίας και ανάλυσης που εφαρμόζονται στο πλαίσιο του άρθρου 10 παράγραφος 2 είναι:

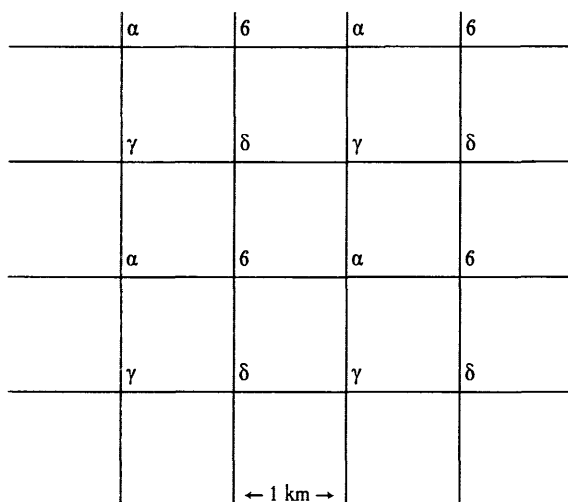
i) Για το διοξείδιο του θείου

— Μέθοδος δειγματοληψίας

Χρησιμοποιούνται σταθμοί μέτρησης που επιτρέπουν «τυχαία δειγματοληψία», ενταγμένοι σε κανάβο του τύπου που δίνεται στο σχήμα 1. Σε κάθε σημείο του κανάβου λαμβάνονται ετήσια τουλάχιστον 13 δείγματα ανάμεσα στις 8 π.μ. και στις 4 μ.μ. τις εργάσιμες ημέρες. Τα διάφορα δείγματα συλλέγονται κατά τριακοντάλεπτες περιόδους με συνεχή μέτρηση, σε κανονικά διαστήματα στη διάρκεια του έτους, π.χ. με τον εξής τρόπο:

Την πρώτη ημέρα λαμβάνονται δείγματα στα σημεία «α» του σχήματος 1, τη δεύτερη ημέρα στα σημεία «β», την τρίτη στα σημεία «γ» και την τέταρτη στα σημεία «δ». Η δειγματοληψία αυτή επαναλαμβάνεται για κάθε σημείο σε διαστήματα τεσσάρων εβδομάδων για διάφορες τριακοντάλεπτες περιόδους που επιλέγονται τυχαία.

- Περίοδος εκτίμησης: Ένα έτος.
- Αριθμός σημείων: 16 σε κανάβο.
- Διάρκεια δειγματοληψίας: 30 λεπτά συνεχώς ανάμεσα στις 8 π.μ. και στις 4 μ.μ., τις εργάσιμες ημέρες.
- Αριθμός δειγμάτων ανά σημείο: Τουλάχιστον 13.
- Συνολικός αριθμός δειγμάτων: Τουλάχιστον 208.



Σχήμα 1

Διάγραμμα δειγματοληψίας**— Μέθοδος ανάλυσης**

Η μέθοδος αναφοράς του παραρτήματος III. Εφαρμόζεται η διαδικασία του άρθρου 10 παράγραφος 1.

ii) Για τα αιωρούμενα σωματίδια**— Μέθοδος δειγματοληψίας**

1. Τα αιωρούμενα σωματίδια συλλέγονται πάνω σε φίλτρο μεμβράνης ή γυάλινων ινών.
2. Η διάταξη δειγματοληψίας αποτελείται από:
 - ένα φίλτρο,
 - ένα υποστήριγμα φίλτρου,
 - μία αντλία, και
 - έναν ογκομετρικό μετρητή αερίου.
3. Στη διάταξη δειγματοληψίας δεν περιλαμβάνεται συσκευή διαχωρισμού των σωματιδίων.
4. Η διάρκεια της δειγματοληψίας είναι 24 ώρες.
5. Το φίλτρο προστατεύεται από την άμεση απόθεση σωματιδίων με καθίζηση και από την άμεση επίδραση των ατμοσφαιρικών συνθηκών.
6. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται πρέπει να έχουν απόδοση ανώτερη από 99 % για σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο 0,3 μm.
7. Η ταχύτητα του αέρα στην επιφάνεια του φίλτρου περιλαμβάνεται μεταξύ 33 και 55 cm/sec. Η ελάττωση της ταχύτητας στη διάρκεια της δειγματοληψίας δεν πρέπει να ξεπερνά το 5 % αν χρησιμοποιούνται φίλτρα γυάλινων ινών, ή το 25 % αν χρησιμοποιούνται φίλτρα μεμβράνης.
8. Ο αριθμός των δειγματοληψιών στη διάρκεια του έτους πρέπει να είναι τουλάχιστον 100 και να κατανέμεται ομοιόμορφα στη διάρκεια της περιόδου αυτής.

— Μέθοδος ανάλυσης

- a) Η ανάλυση γίνεται με ζύγιση.
 1. Τα φίλτρα μεμβράνης προετοιμάζονται, πριν και μετά από τη δειγματοληψία, με έκθεση σε σταθερή θερμοκρασία μεταξύ 90 και 100 °C για δύο ώρες και κατόπιν τοποθετούνται σε ξηραντήρα για δύο ώρες πριν από τη ζύγισή τους.
 2. Τα φίλτρα γυάλινων ινών προετοιμάζονται, πριν και μετά από τη δειγματοληψία, με έκθεση για περίοδο 24 ωρών σε ατμόσφαιρα 20 °C και 50 % σχετικής υγρασίας πριν από τη ζύγισή τους.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V

ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

Ποιότητα της ατμόσφαιρας — Προσδιορισμός της συγκέντρωσης μάζας του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος — Μέθοδος τετραχλωροϋδραργυρικού άλατος (TCM) παραροζανιλίνης

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Το σχέδιο αυτό διεθνούς προτύπου ορίζει μια φασματοφωτομετρική μέθοδο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μάζας του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος. Το πρότυπο περιλαμβάνει μέθοδο δειγματοληψίας και μέθοδο ανάλυσης.

2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Με τη μέθοδο που περιγράφεται στο πρότυπο αυτό, είναι δυνατός ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα, από 7 έως 1 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Σημείωση

Αν πρόκειται να προσδιοριστούν υψηλότερες συγκεντρώσεις, είναι δυνατό να ληφθούν κλάσματα του διαλύματος δείγματος ή μικρότερα δείγματα αέρα από ό,τι καθορίζονται στο πρότυπο αυτό. Στην περίπτωση αυτή, η απόδοση απορρόφησης του συστήματος πρέπει να καθοριστεί για τους όγκους και τις συγκεντρώσεις που εξετάζονται.

Οι παρεμβολές από τα βαρέα μέταλλα, τα οξείδια του αζώτου, το όζον και τις αναγμένες ενώσεις του θείου (π.χ. υδρόθειο και μερκαπτάνες) εξαιρούνται ή ελαχιστοποιούνται. Δεν υπάρχουν παρεμβολές από το θειικό οξύ και τα θειικά άλατα. Καμία παρεμβολή λόγω τριοξειδίου του θείου δεν έχει διαπιστωθεί πειραματικά, εφόσον η ένωση αυτή είναι πιθανό να ενυδατώνεται προς θειικό οξύ μέσα στο απορροφητικό διάλυμα.

3. ΑΡΧΗ

Ένα μετρημένο δείγμα αέρα λαμβάνεται διαμέσου διαλύματος τετραχλωροϋδραργυρικού νατρίου (TCM) και το διοξείδιο του θείου που βρίσκεται στον αέρα απορροφάται με σχηματισμό ενός συμπλοκου διχλωροθειωδοϋδραργυρικού άλατος.

Στο διάλυμα δείγματος προστίθεται διάλυμα σουλφαμικού οξέος για την εξουδετέρωση του νιτρώδους ανιόντος που σχηματίζεται από τα οξείδια του αζώτου που υπάρχουν στον αέρα. Στο διάλυμα κατόπιν προστίθενται διαλύματα φορμαλδεΐδης και υδροχλωρικής παραροζανιλίνης που περιέχει φωσφορικό οξύ, έτσι ώστε να ληφθεί pH ίσο με $1,6 \pm 0,1$.

Η παραροζανιλίνη, η φορμαλδεΐδη και το διθειώδες ανιόν αντιδρούν για να σχηματίσουν το έντονα χρωματισμένο μεθυλοσουλφονικό οξύ της παραροζανιλίνης, που συμπεριφέρεται ως διχρωματικός δείκτης ($\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$ σε pH $1,6 \pm 0,1$).

Η συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου λαμβάνεται από μια καμπύλη βαθμολόγησης που προκύπτει με βάση τα αέρια μείγματα βαθμολόγησης (6.3.1). Ανάλογα με τον διαθέσιμο εξοπλισμό στο εργαστήριο, μπορεί μερικές φορές να είναι χρήσιμη, ως έλεγχος, η αντικατάσταση των αερίων μειγμάτων βαθμολόγησης από διαλύματα διθειώδους νατρίου με γνωστή συγκέντρωση. Η διαδικασία όμως αυτή θα έπρεπε να χρησιμοποιείται μόνο μετά από μια ακριβή βαθμολόγηση με συσκευή διαποτισμού.

4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

4.1. Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναλυτικής ποιότητας (pro analysi).

Αν δεν υποδεικνύεται αλλιώς, το νερό που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι αποσταγμένο νερό, απαλλαγμένο από οξειδωτικά μέσα και, κατά προτίμηση, να έχει υποστεί διπλή απόσταξη σε συσκευή ολόκληρη από γυαλί.

4.2. Απορροφητικό διάλυμα: 0,04 mole/l τετραχλωροϋδραργυρικού νατρίου (TCM).

Διαλύουμε 10,9 g χλωριούχου υδραργύρου (II), 4,7 g χλωριούχου νατρίου και 0,07 g άλατος δινατρίου του αιθυλενοδιαμινο-τετραοξικού οξέος (EDTA) σε νερό και αραιώνουμε έως όγκο 1 λίτρου.

Το διάλυμα είναι σταθερό για αρκετούς μήνες και πρέπει να απορριφτεί αν σχηματιστεί ίζημα.

Σημειώσεις

1. Η ποσότητα του EDTA που προστίθεται εξαλείφει τις πιθανές παρεμβολές που οφείλονται στα βαρέα μέταλλα, έως 60 µg σιδήρου (III), 10 µg μαγγανίου (II), 10 µg χρωμίου (III), 10 µg χαλκού (II) και 22 µg δαναδίου (V) σε 10 ml διαλύματος απορρόφησης.
2. Το διάλυμα είναι πολύ τοξικό και ο χειρισμός του πρέπει να είναι ανάλογος. Μια μέθοδος για ανάκτηση του υδραργύρου μετά την ανάλυση δίνεται στο παράρτημα Γ. Αν το διάλυμα απορρόφησης έρθει σε επαφή με το δέρμα, πρέπει να εκπλυθεί με νερό αμέσως.

4.3. Υδροχλωρικό οξύ, 1 mole/l

Αραιώνουμε 86 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$), έως όγκο 1 λίτρου.

4.4. Μητρικό διάλυμα υδροχλωρικής παραροζανιλίνης, 0,2 %

Διαλύουμε 0,2 g υδροχλωρικής παραροζανιλίνης ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{HCl}$) σε 100 ml υδροχλωρικού οξέος (4.3).

Σημείωση

Η υδροχλωρική παραροζανιλίνη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του μητρικού διαλύματος πρέπει να έχει καθαρότητα μεγαλύτερη από 95 % (βλέπε παράρτημα Δ) και να παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στα 540 nm σε ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος — οξικού νατρίου (0,1 mole/l). Επιπλέον, η απορρόφηση του τυφλού αντιδραστήριου δεν πρέπει να ξεπερνά τα 0,10 όταν αυτό παρασκευάζεται σύμφωνα με τη διαδικασία του τμήματος 6.2.

Τα αντιδραστήρια που δεν ικανοποιούν τις απαιτήσεις αυτές πρέπει να απορριφθούν ή να καθαριστούν. Ο καθαρισμός μπορεί να γίνει με κρυστάλλωση ή εκχύλιση (βλέπε παράρτημα Δ).

4.5. Φωσφορικό οξύ, 3 moles/l

Αραιώνουμε 205 ml πυκνού φωσφορικού οξέος ($\rho = 1,69 \text{ g/ml}$) σε νερό έως όγκο 1 λίτρου.

4.6. Διάλυμα αντιδραστήριου παραροζανιλίνης

Με τη δόση σιφωνίου μεταφέρουμε 20 ml του μητρικού διαλύματος της υδροχλωρικής παραροζανιλίνης (4.4) και 25 ml φωσφορικού οξέος (4.5) σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml και αραιώνουμε με νερό ως τη χαραγή.

Το αντιδραστήριο αυτό είναι σταθερό για αρκετούς μήνες, αν αποθηκευτεί σε σκοτεινό χώρο.

4.7. Δοκιμαστικό διάλυμα φορμαλδεΐδης

Με τη δόση σιφωνίου μεταφέρουμε 5 ml διαλύματος φορμαλδεΐδης (HCHO) 40 % σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου και αραιώνουμε με νερό ως τη χαραγή. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται καθημερινά.

4.8. Δοκιμαστικό διάλυμα σουλφαμικού οξέος 0,6 %

Διαλύουμε 0,6 g σουλφαμικού οξέος ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) σε 100 ml νερού. Το διάλυμα αυτό είναι σταθερό για μερικές ημέρες αν προστατεύεται από τον αέρα.

4.9. Μητρικό διάλυμα διθειώδους νατρίου

Διαλύουμε 0,3 g μεταδιθειώδους νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) σε 500 ml αποσταγμένου νερού που έχει πρόσφατα δρασθεί και ψυχθεί (είναι προτιμότερο το διπλά αποσταγμένο νερό που έχει απαριωθεί). Το διάλυμα περιέχει 320 ως 400 µg ισοδύναμο διοξειδίου του θείου ανά ml. Προσδιορίζουμε την πραγματική συγκέντρωση προσθέτοντας περίσσεια ιωδίου σε ένα κλάσμα του διαλύματος και τιτλοδοτώντας με πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου (βλέπε παράρτημα Β).

Το διάλυμα είναι ασταθές.

4.10. Πρότυπο διάλυμα διθειώδους νατρίου

Αμέσως μετά την τιτλοδότηση του μητρικού διαλύματος διθειώδους νατρίου (4.9), μεταφέρουμε με σιφόνιο 2,0 ml του διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και συμπληρώνουμε ως τη χαραγή με το διάλυμα του τετραχλωροϋδραργυρικού νατρίου (4.2).

Το διάλυμα αυτό είναι σταθερό για 30 ημέρες αν αποθηκευτεί στους 5 °C. Στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι σταθερό για μία ημέρα μόνο.

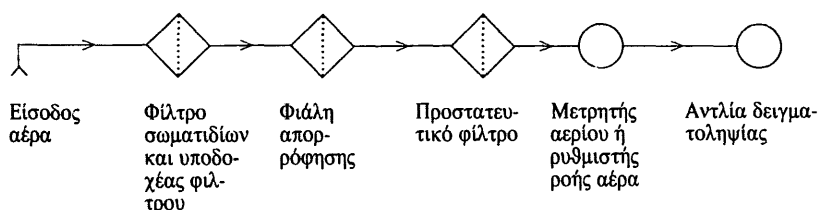
5. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

5.1. Εξοπλισμός δειγματοληψίας

Ο εξοπλισμός που πρέπει να χρησιμοποιείται για τη δειγματοληψία ορίζεται στο ISO/DIS 4219, «Ποιότητα της ατμόσφαιρας — Προσδιορισμός των αέριων συστατικών στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος — Εξοπλισμός δειγματοληψίας» (σχήμα 1).

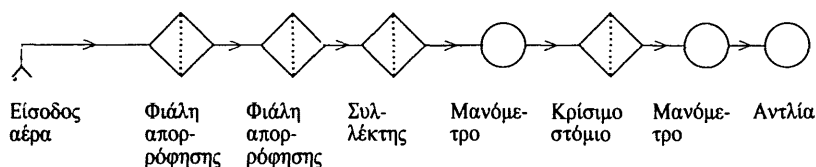
Σχήμα 1

Διάγραμμα θαμνιδίων του εξοπλισμού δειγματοληψίας



Αντί για μετρητή αερίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί υποδερμική δελόνα ως κρίσιμο στόμιο, μέσα σε ένα δοχείο με ρυθμιζόμενη θερμοκρασία. Στην περίπτωση αυτή, η αντλία θα πρέπει να μπορεί να φτάνει το επίπεδο $P_d/P_u \leq 0,5$, όπου P_d και P_u είναι οι πιέσεις κατάντη και ανάντη της δελόνας αντίστοιχα (βλέπε 5.5). Το διάγραμμα της διάταξης αυτής δίνεται στο σχήμα 2.

Σχήμα 2



5.2. Φιάλες απορρόφησης

Οι φιάλες απορρόφησης πρέπει να έχουν απόδοση απορρόφησης για το διοξείδιο του θείου ίση με 95 % τουλάχιστον. Παραδείγματα κατάλληλων φιαλών απορρόφησης δίνονται στο παράρτημα Α.

Η απόδοση απορρόφησης μεταβάλλεται με τη γεωμετρία της φιάλης, το μέγεθος των φυσαλλίδων αερίου και το χρόνο επαφής τους με το διάλυμα. Μπορούμε να την προσδιορίσουμε παρεμβάλλοντας στη διάταξη δειγματοληψίας μια δεύτερη φιάλη απορρόφησης σε σειρά με την πρώτη και συσχετίζοντας την ποσότητα του διοξειδίου του θείου που δρίσκεται στην πρώτη φιάλη με το σύνολο της ποσότητας του διοξειδίου του θείου στις δύο φιάλες. Όταν χρησιμοποιούμε μικρούς προσκρουστήρες (impingers) σύμφωνα με τις συνθήκες που περιγράφονται στο τμήμα 6.1, η απόδοση απορρόφησης είναι ανώτερη από 98 %.

Η χρήση μειγμάτων διοξειδίου του θείου και αέρα για θαμνολόγηση, όπως περιγράφεται στο τμήμα 6.3.1, δίνει αυτόματα την απόδοση απορρόφησης του συστήματος.

5.3. Απορροφητής υδροθείου

Είναι γυάλινος σωλήνας, γεμάτος με υαλοδάμδακα εμποτισμένο με διάλυμα που περιέχει 0,5 % θειικό άργυρο (Ag_2SO_4) και 2,5 % όξινο θειικό κάλιο ($KHSO_4$). Ο εμποτισμός γίνεται αναγκάζοντας το διάλυμα να περάσει δύο φορές μέσα από το σωλήνα και ξηραίνοντας τον υαλοδάμδακα με θέρμανση σε ρεύμα αζώτου.

5.4. Φιάλες δειγματοληψίας

Φιάλες από πολυαιθυλένιο, των 100 ml, για τη μεταφορά στο εργαστήριο των διαλυμάτων απορρόφησης που έχουν εκτεθεί.

5.5. Μανόμετρο

Δύο μανόμετρα με ακρίβεια ως τα 1 000 P_a για τη μέτρηση των πιέσεων όταν χρησιμοποιείται το κρίσιμο στόμιο αντί για μετρητή αερίου.

5.6. Φασματοφωτόμετρο ή χρωματόμετρο

Ένα φασματοφωτόμετρο ή χρωματόμετρο κατάλληλο για μέτρηση της απορρόφησης στα 550 nm περίπου. Με το φασματοφωτόμετρο πρέπει να χρησιμοποιείται μήκος κύματος ίσο με 548 nm. Αν χρησιμοποιείται χρωματόμετρο, το φίλτρο πρέπει να έχει μέγιστη εκπομπή στα 550 nm περίπου. Είναι δυνατό να δημιουργηθούν προβλήματα για το τυφλό αντιδραστήριο με τις συσκευές που έχουν πλάτος φασματικής ζώνης μεγαλύτερο από 20 nm.

Όταν μετρούμε την απορρόφηση πρέπει να χρησιμοποιούμε το ίδιο γυάλινο δοχείο για τα δείγματα και τα πρότυπα διαλύματα. Αν χρησιμοποιούνται περισσότερα από ένα δοχεία, αυτά πρέπει να είναι φασματοφωτομετρικά ισοδύναμα.

6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Δειγματοληψία

Μεταφέρουμε 10 ml του διαλύματος TCM (4.2) σε μια φιάλη απορρόφησης και την τοποθετούμε στο σύστημα δειγματοληψίας (σχήμα 1). Στη διάρκεια της δειγματοληψίας προστατεύουμε το διάλυμα απορρόφησης από το ηλιακό φως, καλύπτοντας τη φιάλη απορρόφησης με ένα κατάλληλο περιβλήμα όπως φύλλο αλουμινίου, για να αποφύγουμε τη διάσπαση. Η διάρκεια και η παροχή της αναρρόφησης εξαρτιούνται από τη συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα.

Με τους μικρούς προσκρουστήρες, η παροχή πρέπει να είναι μεταξύ 0,5 και 1,0 l/min. Η ελάχιστη ποσότητα του αέρα που αναρροφείται πρέπει να είναι 25 l.

Για να λάβουμε τα καλύτερα αποτελέσματα, η παροχή και η διάρκεια της δειγματοληψίας πρέπει να εκλεγούν ώστε να επιτευχθεί απορρόφηση ίση με 0,5 έως 3,0 μg (0,2 έως 1,2 μl στους 25 °C και 101,325 kPa) διοξειδίου του θείου ανά ml του απορροφητικού διαλύματος.

Αν πιστεύεται δάσιμα ότι η ατμόσφαιρα περιέχει υδροθείο, αυτό πρέπει να αφαιρεθεί μέσω ενός απορροφητή υδροθείου (5.3). Τοποθετούμε τον απορροφητή ανάμεσα στο φίλτρο σωματιδίων και στη φιάλη απορρόφησης.

Μετά τη δειγματοληψία, προσδιορίζουμε τον όγκο του αέρα στον οποίο έγινε αυτή και σημειώνουμε την ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία (7.1, σημείωση). Αν το δείγμα πρέπει να διατηρηθεί για περισσότερες από 24 ώρες πριν από την ανάλυση, το διατηρούμε στους 5 °C.

Σημείωση

Αν το διάλυμα δείγματος παρουσιάζει ίζημα, αυτό πιθανώς να οφείλεται στην αντίδραση του H₂ (II) με μια αναγμένη ένωση του θείου. Αφαιρούμε το ίζημα με διήθηση ή φυγοκέντριση πριν από την ανάλυση.

6.2. Ανάλυση

Αφήνουμε τα δείγματα να ηρεμήσουν για 20 λεπτά τουλάχιστον μετά τη δειγματοληψία, ώστε να διασπαστεί το παγιδευμένο όζον. Μεταφέρουμε κατόπιν το διάλυμα δείγματος ποσοτικά σε μια ογκομετρική φιάλη των 25 ml χρησιμοποιώντας 5 ml περίπου νερό για έκπλυση.

Προετοιμάζουμε ένα τυφλό αντιδραστήριο, προσθέτοντας 10 ml απορροφητικού διαλύματος που δεν έχει εκτεθεί (4.2) σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml, προσθέτουμε τα αντιδραστήρια όπως περιγράφεται παρακάτω και καταγράφουμε την απορρόφηση σε σύγκριση με αποσταγμένο νερό, χρησιμοποιώντας δοχεία των 10 mm. Συγκρίνουμε την τιμή αυτή με την τιμή που είχε καταγραφεί για το τυφλό αντιδραστήριο κατά την προετοιμασία της καμπύλης βαθμολόγησης. Διαφορά μεγαλύτερη από 10 % ανάμεσα στις δύο τιμές υποδείχνει μόλυνση του αποσταγμένου νερού ή των αντιδραστηρίων ή ακόμη διάσπαση των τελευταίων αυτών, οπότε πρέπει να παρασκευάσουμε πρόσφατα αντιδραστήρια.

Προσθέτουμε 1 ml διαλύματος σουλφαικού οξέος (4.8) σε κάθε φιάλη και αφήνουμε για 10 λεπτά το διάλυμα να αντιδράσει ώστε να εξουδετερωθούν τα νιτρικά ιόντα από τα οξείδια του αζώτου. Κατόπιν μεταφέρουμε με σιφόνιο ακριδώς 2 ml του διαλύματος φορμαλδεΐδης (4.7) και 5 ml του αντιδραστηρίου παραροζανιλίνης (4.6) στις φιάλες. Συμπληρώνουμε ως τη χαραγή με πρόσφατα θρασμένο και ψυγμένο αποσταγμένο νερό και τις τοποθετούμε σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20 °C. Μετά 30 έως 60 λεπτά μετρούμε την απορρόφηση του δείγματος και του τυφλού αντιδραστηρίου με αποσταγμένο νερό στο δοχείο αναφοράς.

Δεν πρέπει να αφήσουμε το χρωματισμένο διάλυμα να μείνει στο δοχείο, διότι ένα λεπτό στρώμα χρώματος θα αποτεθεί στα τοιχώματα.

Σημείωση

Προσθέτοντας κατά καθορισμένα χρονικά διαστήματα τα διάφορα αντιδραστήρια, π.χ. ένα λεπτό, έχουμε καλύτερη αναπαραγωγιμότητα της ανάπτυξης των χρωμάτων.

Τα διαλύματα με απορρόφηση μεγαλύτερη από την απορρόφηση της υψηλότερης συγκέντρωσης που χρησιμοποιείται για βαθμολόγηση, μπορούν να αραιωθούν έως έξι φορές με το τυφλό αντιδραστήριο, ώστε να ληφθεί ένδειξη σε πλήρη κλίμακα. Η τιμή αυτή πάντως έχει ενδεικτική αξία μόνο στο διάστημα $\pm 10\%$ της πραγματικής τιμής απορρόφησης.

6.3. **Βαθμολόγηση**6.3.1. *Βαθμολόγηση με μείγμα διοξειδίου του θείου και αέρα*

Τα μείγματα διοξειδίου του θείου και αέρα προετοιμάζονται σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 6349.

Για να χαράξουμε την καμπύλη βαθμολόγησης που έχει συντεταγμένες την απορρόφηση και τη συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου, χρειαζόμαστε τουλάχιστον τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις του διοξειδίου του θείου μέσα στο διάστημα που ορίζεται στο τμήμα 2.

Οι διαδικασίες δειγματοληψίας και ανάλυσης που περιγράφονται στα τμήματα 6.1 και 6.2, αντίστοιχα, εφαρμόζονται σε καθένα από τα αέρια μείγματα βαθμολόγησης. Μετρώντας τις τιμές απορρόφησης σε συνάρτηση με τις δεδομένες συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου, κατασκευάζουμε την καμπύλη βαθμολόγησης.

6.3.2. *Βαθμολόγηση με διάλυμα διθειώδους νατρίου*

Με τη βοήθεια βαθμολογημένου σιφωνίου μεταφέρουμε διαδοχικά 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 και 5,0 ml από το πρότυπο διάλυμα διθειώδους νατρίου (4.10) σε μια σειρά ογκομετρικών φιαλών των 25 ml. Προσθέτουμε σε κάθε φιάλη αρκετή ποσότητα διαλύματος τετραχλωροϋδραργυρικού νατρίου (4.2) ώστε ο όγκος να είναι 10 ml περίπου. Μετά προσθέτουμε τα αντιδραστήρια όπως περιγράφεται στο τμήμα 6.2. Μετρούμε τις απορροφήσεις με αποσταγμένο νερό στο δοχείο αναφοράς. Για μεγαλύτερη ακρίβεια είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί λουτρό σταθερής θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία κατά τη βαθμολόγηση δεν πρέπει να διαφέρει από τη θερμοκρασία κατά την ανάλυση περισσότερο από $\pm 1^\circ\text{C}$.

Καταstrώνουμε διάγραμμα με τεταγμένες τις απορροφήσεις των διαλυμάτων και τετημένες τα mg του διοξειδίου του θείου που υπολογίζονται σύμφωνα με το παράρτημα Β. Λαμβάνουμε μια γραμμική σχέση. Το σημείο τομής με τον κάθετο άξονα της ευθείας γραμμής που προσαρμόζεται άριστα στα σημεία βρίσκεται συνήθως μέσα στα όρια των 0,02 μονάδων απορρόφησης της ένδειξης για το τυφλό αντιδραστήριο (μηδενικό πρότυπο), αν χρησιμοποιηθούν δοχεία των 10 mm. Υπολογίζουμε το συντελεστή βαθμολόγησης (η αντίστροφη κλίση της ευθείας). Ο συντελεστής βαθμολόγησης αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων, αρκεί να μην υπάρχουν σημαντικές μεταβολές της θερμοκρασίας ή του pH. Συνιστάται η λήψη ενός τουλάχιστον δείγματος μάρτυρα κατά σειρά προσδιορισμών ώστε να διασφαλιστεί η αξιοπιστία του παράγοντα αυτού.

7. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1. Υπολογισμός

Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση μάζας του διοξειδίου του θείου ως εξής:

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

όπου:

- SO₂ = συγκέντρωση μάζας του διοξειδίου του θείου σε mg/m³.
 f = συντελεστής βαθμολόγησης (βλέπε 6.3.2).
 a_s = απορρόφηση του διαλύματος δείγματος.
 a_b = απορρόφηση του τυφλού διαλύματος.
 V = όγκος του δείγματος αέρα σε m³.

Σημείωση

Αν ζητείται η συγκέντρωση μάζας του διοξειδίου του θείου στις συνθήκες αναφοράς (25 °C, 1 bar), πρέπει να αντικατασταθεί ο όγκος του δείγματος αέρα (V) με την αντίστοιχη τιμή του όγκου κάτω από τις συνθήκες αναφοράς (V_R):

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

όπου:

p = βαρομετρική πίεση, σε bar.

T = θερμοκρασία του δείγματος αέρα, σε °C.

7.2. Όριο ανίχνευσης

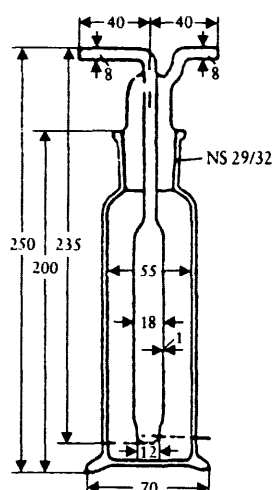
Το όριο ανίχνευσης του διοξειδίου του θείου σε 10 ml του διαλύματος δείγματος του TCM βρίσκεται μεταξύ 0,2 και 1,0 μg (με βάση το διπλάσιο της τυπικής απόκλισης). Αυτό αντιστοιχεί σε συγκεντρώσεις μάζας του διοξειδίου του θείου μεταξύ 7 και 33 μg/m³ (0,02 έως 0,011 ppm) σε δείγμα αέρα ίσο με 30 l (π.χ. δειγματοληψία μιας ώρας με 0,5 l/min).

7.3. Ακρίβεια

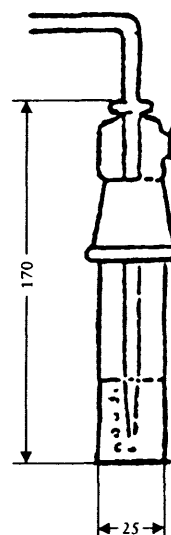
Η ακρίβεια της μεθόδου δεν έχει προσδιοριστεί ακόμη με βεβαιότητα για τις διάφορες συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου και η απόλυτη απόδοση συλλογής δεν είναι γνωστή για τη μεγάλη ποικιλία των δυνατών συστημάτων δειγματοληψίας και ελέγχου. Για ό,τι αφορά την αναπαραγωγιμότητα, έχει βρεθεί ότι η σχετική τυπική απόκλιση για μια συγκρίσιμη μέθοδο με το TCM είναι 17 μg/m³ σε συγκέντρωση ίση με 1 000 μg/m³ (1).

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

(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., September 1971.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α**ΥΠΟΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΩΝ**

Φιάλη Muenke
75 ml, 4 σπές, μία στον πυθμένα, Ø 1,5 η
καθεμία



Μικρός προσκρου-
στήρας
(impinger)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΤΟΥ ΜΗΤΡΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΘΕΙΩΔΟΥΣ ΝΑΤΡΙΟΥ (4.9)

B.1. Αντιδραστήρια

B.1.1. Μητρικό διάλυμα ιωδίου, 0,05 moles/l

Ζυγίζουμε 12,7 g ιωδίου (I₂) μέσα σε ποτήρι των 250 ml, προσθέτουμε 40 g ιωδιούχου καλίου (KI) και 25 ml νερού. Αναδεύουμε έως ότου να διαλυθούν όλα και μεταφέρουμε το διάλυμα ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου. Αραιώνουμε με νερό ως τη χαραγή.

B.1.2. Δοκιμαστικό διάλυμα ιωδίου, 0,005 moles/l περίπου

Αραιώνουμε 50 ml του μητρικού διαλύματος ιωδίου (B.1.1) με νερό ως τα 500 ml.

B.1.3. Διάλυμα αμύλου (δείκτης), 0,2 %

Κοινοποιούμε 0,4 g διαλυτού αμύλου και 0,002 g ιωδιούχου υδραργύρου (II) (HgI₂) (συνηθητικό), με λίγο νερό και προσθέτουμε τον πολτό αργά σε 200 ml νερού που βράζει. Συνεχίζουμε το θρασμό έως ότου το διάλυμα γίνει διαυγές, το ψύχουμε και το μεταφέρουμε σε μια φιάλη με γυάλινο πώμα.

B.1.4. Διάλυμα θειοθειικού νατρίου, 0,1 moles/l περίπου

Διαλύουμε 25 g θειοθειικού νατρίου (Na₂S₂O₃ · H₂O) σε 1 λίτρο πρόσφατα θρασμένου και αποσταγμένου νερού και προσθέτουμε 0,1 g ανθρακικού νατρίου στο διάλυμα. Αφήνουμε το διάλυμα να ηρεμήσει για μια ημέρα πριν από την τιτλοδότηση.

Για την τιτλοδότηση, ζυγίζουμε 1,5 g ιωδικού καλίου (KIO₃), με καθαρότητα πρότυπης ουσίας, που έχει ξηρανθεί στους 180 °C, μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml και αραιώνουμε με νερό ως τη χαραγή. Μεταφέρουμε με σιφόνιο 50 ml του ιωδικού διαλύματος σε φιάλη ιωδίου των 500 ml. Προσθέτουμε 2 g ιωδιούχου καλίου και 10 ml μιας αραιώσης 1 : 10 πυκνού υδροχλωρικού οξέος. Πωματίζουμε τη φιάλη. Μετά πέντε λεπτά τιτλοδοτούμε με το διάλυμα του θειοθειικού νατρίου έως ότου να ληφθεί ένα ασθενές κίτρινο χρώμα. Προσθέτουμε 5 ml του δείκτη αμύλου και ολοκληρώνουμε την τιτλοδότηση. Υπολογίζουμε τη μοριακότητα (M) του διαλύματος θειοθειικού νατρίου ως εξής:

$$M = \frac{\text{gKIO}_3 \times 10^3 \times 0,1}{\text{ml διάλυμα θειοθειικού νατρίου} \times 35,67}$$

B.1.5. Διάλυμα θειοθειικού νατρίου, 0,01 moles/l περίπου

Αραιώνουμε 50,0 ml του διαλύματος θειοθειικού νατρίου (B.1.4) με νερό ως τα 500 ml και αναδεύουμε. Το διάλυμα δεν είναι σταθερό και πρέπει να παρασκευάζεται κάθε ημέρα που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, με αραιώση του τιτλοδοτημένου διαλύματος θειοθειικού νατρίου (B.1.4)

B.2. Διαδικασία

Προσθέτουμε 25 ml νερού σε μια φιάλη των 500 ml και μεταφέρουμε με σιφόνιο 50 ml του διαλύματος ιωδίου (B.1.2) σε αυτή (φιάλη Α/τυφλού διαλύματος). Μεταφέρουμε με σιφόνιο 25 ml του μητρικού διαλύματος διθειώδους νατρίου (4.9) σε μια δεύτερη φιάλη των 500 ml, καθώς και 50 ml του διαλύματος ιωδίου (B.1.2) στη φιάλη αυτή (φιάλη Β/δείγματος). Πωματίζουμε τις φιάλες και αφήνουμε τα διακύματα να αντιδράσουν για πέντε λεπτά. Χρησιμοποιώντας προχοϊδα που περιέχει διάλυμα θειοθειικού νατρίου (B.1.5), τιτλοδοτούμε κάθε φιάλη έως ότου να ληφθεί ένα ασθενές κίτρινο χρώμα. Κατόπιν προσθέτουμε 5 ml διαλύματος αμύλου (B.1.3) και συνεχίζουμε την τιτλοδότηση έως ότου εξαφανισθεί το μπλε χρώμα. Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου στο μητρικό διάλυμα διθειώδους νατρίου (4.9) ως εξής:

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

όπου:

A = ο όγκος του διαλύματος θειοθειικού νατρίου (B.1.5) που απαιτείται για την τιτλοδότηση του τυφλού διαλύματος (ml).

B = ο όγκος του διαλύματος θειοθειικού νατρίου (B.1.5) που απαιτείται για την τιτλοδότηση του δείγματος (ml).

M = η μοριακότητα του διαλύματος θειοθειικού νατρίου (= 0,01).

K = μικροϊσοδύναμο βάρους για το διοξείδιο του θείου (= 32,030).

V = ο όγκος του μητρικού διαλύματος διθειώδους νατρίου που χρησιμοποιήθηκε (ml).

H συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου στο πρότυπο διθειώδες διάλυμα (4.10) βρίσκεται διαιρώντας το αποτέλεσμα διά 50.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΟΥ ΑΠΟΜΕΝΟΥΝ

Το παράρτημα αυτό περιγράφει μια μέθοδο για την απομάκρυνση του υδραργύρου από τα διαλύματα που απομένουν μετά τη χρήση του απορροφητικού διαλύματος (4.2).

Γ.1. Αντιδραστήρια

Γ.1.1. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, περίπου 400 g NaOH ανά λίτρο.

Γ.1.2. Υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 , περίπου 30 %, τεχνική ποιότητα.

Γ.1.3. Θειούχο νάτριο ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), τεχνική ποιότητα.

Γ.2. Διαδικασία

Συλλέγουμε τα διαλύματα που απομένουν και που η περιεκτικότητά τους σε Hg είναι πολύ μεγάλη για να απορριφτούν στο νεροχύτη, μέσα σε δοχείο από πολυαιθυλένιο, με όγκο 50 l περίπου. Όταν ο όγκος των παραπάνω διαλυμάτων φθάσει τα 40 l περίπου, προσθέτουμε κατά σειρά, ενώ αναδεύουμε το διάλυμα με φυσαλίδες αέρα, έναν όγκο διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (Γ.1.1) που επαρκεί για την εξουδετέρωση και περίσσεια 400 ml, 100 g θειούχου νατρίου (Γ.1.3) και μετά δέκα λεπτά, αργά, 400 ml διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (Γ.1.2).

Αφήνουμε σε ηρεμία το μείγμα για 24 ώρες και κατόπιν αναρροφούμε και απορρίπτουμε το διαυγές υγρό. Μεταφέρουμε το υπόλειμμα σε ένα άλλο δοχείο.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΗΣ ΠΑΡΑΡΟΖΑΝΙΛΙΝΗΣ

Δ.1. Δοκιμή καθαρότητας του αντιδραστηρίου

Αραιώνουμε 1 ml του διαλύματος υδροχλωρικής παραροζανιλίνης (PRA) (4.4) με αποσταγμένο νερό ως τα 100 ml. Μεταφέρουμε 5 ml σε μια ογκομετρική φιάλη των 50 ml και προσθέτουμε 5 ml ρυθμιστικού διαλύματος οξικού οξέος — οξικού νατρίου 0,1 M. Αραιώνουμε ως τη χαραγή με νερό και αναδεύουμε.

Περιμένουμε μια ώρα και κατόπιν μετρούμε την απορρόφηση του διαλύματος σε ένα φασματοφωτόμετρο στα 540 nm σε ένα δοχείο των 10 mm.

Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση της παραροζανιλίνης (PRA) ως εξής:

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

όπου:

K = 21 300.

Αν η καθαρότητα της παραροζανιλίνης είναι μικρότερη από 95 %, το αντιδραστήριο πρέπει να καθαριστεί με χρήση μιας από τις διαδικασίες που περιγράφονται στα Δ.2 και Δ.3.

Δ.2. Καθαρισμός με εκχύλιση

Σε μια διαχωριστική χοάνη των 250 ml αναμειγνύουμε 100 ml βουτανόλης-1 και 100 ml HCl 1 M και αφήνουμε το μείγμα να ισορροπήσει. Ζυγίζουμε 0,1 g υδροχλωρικής παραροζανιλίνης (PRA) μέσα σε ένα ποτήρι. Προσθέτουμε 50 ml της όξινης στιβάδας και αφήνουμε το διάλυμα να ηρεμήσει για αρκετά λεπτά. Προσθέτουμε 50 ml της στιβάδας της βουτανόλης-1 σε μια διαχωριστική χοάνη των 125 ml. Μεταφέρουμε το όξινο διάλυμα που περιέχει τη χρωστική ουσία στη χοάνη και εκχυλίζουμε. Η ιώδης ακαθαρσία θα περάσει στην οργανική φάση. Μεταφέρουμε την κατώτερη (υδατική) φάση σε μια άλλη διαχωριστική χοάνη και προσθέτουμε τμήματα των 20 ml βουτανόλης-1. Κανονικά αυτό αρκεί για να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος της ιώδους ακαθαρσίας που συνεισφέρει στο τυφλό αντιδραστήριο. Αν η ιώδης ακαθαρσία εμφανίζεται ακόμη στη φάση της βουτανόλης-1 μετά από πέντε εκχυλίσεις, πρέπει να απορρίψουμε την παρτίδα αυτή της χρωστικής ουσίας.

Μετά την τελική εκχύλιση διηθούμε την υδατική φάση διαμέσου ενός πώματος από μπαμπάκι μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml και συμπληρώνουμε με HCl 1 M. Αυτό το μητρικό αντιδραστήριο θα έχει κιτρινοκόκκινο χρώμα.

Σημείωση

Ορισμένες παρτίδες βουτανόλης-1 περιέχουν οξειδωτικά μέσα που δημιουργούν απαίτηση διοξειδίου του θείου. Ελέγχουμε, αναδεύοντας 20 ml βουτανόλης-1 με 5 ml διαλύματος ιωδιούχου καλίου 15 %. Αν εμφανιστεί κίτρινος χρωματισμός στη φάση της αλκοόλης, αποστάζουμε πάλι τη βουτανόλη-1 από το οξείδιο του αργύρου.

Δ.3. Καθαρισμός με ανακρυστάλλωση

Διαλύουμε 1 g υδροχλωρικής παραροζανιλίνης σε 250 ml υδροχλωρικού οξέος 2,5 M. Αφήνουμε σε ηρεμία το διάλυμα για δύο ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά τη διήθηση η παραροζανιλίνη καταβυθίζεται πάλι με προσθήκη μιας μικρής ποσότητας διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 2,5 M.

Ελέγχουμε το ίζημα σε διηθητικό χωνί (πορώδες 3). Το διήθημα πρέπει να είναι άχρωμο. Εκπλύνουμε το ίζημα με αποσταγμένο νερό για να απομακρύνουμε την περίσσεια του υδροξειδίου του νατρίου και το χλωριούχο νάτριο που σχηματίζονται.

Διαλύουμε το ίζημα σε 70 ml μεθανόλης σε κατάσταση βρασμού και τελικά προσθέτουμε 300 ml νερού στους 80 °C. Αφήνουμε το διάλυμα να ηρεμήσει στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η παραροζανιλίνη καταβυθίζεται πάλι αργά. Η απόδοση της ανακρυστάλλωσης είναι 64 % περίπου. Το χρώμα της παραροζανιλίνης σκουραίνει ανάμεσα στους 200 και 205 °C ενώ αυτή διασπάται στους 285 °C.

Βιβλιογραφία

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