

380L0779

30.8.80

EUROOPAN YHTEISÖJEN VIRALLINEN LEHTI

N:o L 229/30

NEUVOSTON DIREKTIIVI,

annettu 15 päivänä heinäkuuta 1980,

ilmanlaadun raja- ja ohjearvoista rikkidioksidille ja leijumalle

(80/779/ETY)

EUROOPAN YHTEISÖJEN NEUVOSTO, joka

ottaa huomioon Euroopan talousyhteisön perustamissopimuksen ja erityisesti sen 100 ja 235 artiklan,

ottaa huomioon komission ehdotuksen,

ottaa huomioon Euroopan parlamentin lausunnon⁽¹⁾,

ottaa huomioon talous- ja sosiaalikomitean lausunnon⁽²⁾,

sekä katsoo, että

Euroopan yhteisöjen toimintaohjelmissä ympäristöalan toimenpiteiksi vuosilta 1973⁽³⁾ ja 1977⁽⁴⁾ edellytetään kiireellisiä toimenpiteitä rikkidioksidia ja leijumaa vastaan niiden myrkyllisyyden vuoksi ja sen tiedon perusteella, joka nykyään on käytössä niiden vaikutuksista ihmisten terveyteen ja ympäristöön,

eri jäsenvaltioissa rikkidioksidin ja leijuman suhteen jo sovellettavien tai valmistetta olevien säädösten väliset erot voivat johtaa erilaisten kilpailun edellytysten muodostumiseen ja niillä on siten suora vaikutus yhteismarkkinoiden toimintaan; tämän alan lainsäädäntöä olisi lähennettävä perustamissopimuksen 100 artiklassa määrätyllä tavalla,

Euroopan talousyhteisön perustehtäviin kuuluu edistää koko yhteisössä taloudellisen toiminnan yhtenäistä kehitystä ja jatkuvaa ja tasapainoista kasvua; tällainen saavutus on mahdoton ilman ympäristön pilaantumisen vastaisia, elämisen laatua parantavia ja ympäristöä suojelevia toimenpiteitä; koska perustamissopimuksessa ei tätä varten ole tarvittavia valtuuksia, on sovellettava perustamissopimuksen 235 artiklaa,

erityisesti ihmisten terveyden suojelemiseksi on tarpeen vahvistaa näille kahdelle epäpuhtaudelle raja-arvot, joita jäsenvaltioiden alueilla ei määriteltyinä ajanjaksoina saa

ylittää; näiden arvojen on perustuttava WHO:n puitteissa saavutettuihin tuloksiin, erityisesti mitä tulee rikkidioksidin ja leijuman yhteisvaikutuksen altiste-vaikutussuhteeseen,

huolimatta toteutetuista toimenpiteistä, näitä raja-arvoja ei ehkä ole mahdollista noudattaa tietyillä alueilla; jäsenvaltioille olisi sen vuoksi rajoitetuksi ajaksi sallittava poikkeukset ehdolla, että ne toimittavat komissiolle suunnitelmat noiden alueiden ilman laadun jatkuvasta parantamisesta,

olisi myös vahvistettava ohjearvot, jotka olisivat perustana terveyttä ja ympäristöä koskeville pitkän ajan varoimille sekä vertailukohtina jäsenvaltioiden määrittämien alueiden erityisohjelmien laatimiselle,

tämän direktiivin mukaisesti suoritettavien toimenpiteiden on oltava taloudellisesti toteuttamiskelpoisia, ja niiden on oltava tasapainoisen kehityksen mukaisia,

on tarpeen järjestää ilmanlaadun ja erityisesti raja-arvojen noudattamisen asianmukainen valvonta; jäsenvaltiot olisi sen vuoksi velvoitettava perustamaan mittausasemia, jotka toimittavat tämän direktiivin soveltamiseksi tarpeellista tietoa,

kun jäsenvaltioissa sovelletaan erilaisia näytteenotto- ja analyysimenetelmiä on tarpeen tietyin edellytyksin sallia muiden näytteenotto- ja mittausmenetelmien kuin tässä direktiivissä säädettyjen vertailumenetelmien käyttö,

sen vuoksi, että tietyt jäsenvaltiot käyttävät sellaisia näytteenotto- ja mittausmenetelmiä, joita ei helposti saa vertailukelpoisiksi vertailumenetelmien kanssa, on tarpeen, että direktiivissä määritetään raja-arvot, joita on noudatettava käytettäessä tällaisia menetelmiä; kyseisten jäsenvaltioiden olisi myös suoritettava useilla edustavilla ase-

⁽¹⁾ EYVL N:o C 83, 4.4.1977, s. 44

⁽²⁾ EYVL N:o C 204, 30.8.1976, s. 34

⁽³⁾ EYVL N:o C 112, 20.12.1973, s. 1

⁽⁴⁾ EYVL N:o C 139, 13.6.1977, s. 1

milla rinnakkaismittauksia, joissa käytetään niiden omien mittausten menetelmien lisäksi vertailumenetelmiä; komission on annettava lisäehdotuksia ottaen huomioon nämä rinnakkaismittaukset ja tarve välttää syrjiviä säännöksiä, ja

tässä direktiivissä tarkoitettujen näytteenoton ja analyysin vertailumenetelmien myöhempi kehittäminen voi olla suotavaa tämän alan tekniikan ja tieteen kehityksen perusteella; tätä varten vaadittavien toimenpiteiden toteuttamisen helpottamiseksi olisi säädettävä menettelystä, jolla toteutetaan jäsenvaltioiden ja komission välinen läheinen yhteistyö tieteen ja tekniikan kehitykseen mukauttavassa komiteassa,

ON ANTANUT TÄMÄN DIREKTIIVIN:

1 artikla

Tämän direktiivin tarkoituksena on vahvistaa raja-arvot (liite I) ja ohjearvot (liite II) ilmakehän rikkidioksidille ja leijumalle sekä vahvistaa niiden soveltamisen edellytykset, jotta parannetaan:

- ihmisten terveyden suojelua,
- ympäristönsuojelua.

2 artikla

1. ”Raja-arvoilla” tarkoitetaan:

- liitteessä I olevan A taulukon mukaisia rikkidioksidin ja leijuman yhteispitoisuuksia ja
- liitteessä I olevan B taulukon mukaisia erikseen laskettuja leijumapitoisuuksia,

jotka, erityisesti ihmisten terveyden suojelemiseksi, eivät määriteltyinä aikoina ja seuraavissa artikloissa määritettyjen edellytysten mukaisesti saa ylittyä jäsenvaltioiden alueilla.

2. ”Ohjearvoilla” tarkoitetaan määriteltyinä aikoina esiintyviä rikkidioksidin ja leijuman pitoisuuksia, jotka on annettu liitteessä II ja jotka on tarkoitettu:

- terveyttä ja ympäristöä koskeviksi pitkän ajan varo-toimiksi;
- vertailutekijöiksi jäsenvaltioiden määrittämien alueiden erityissuunnitelmien laatimista varten.

3 artikla

1. Jäsenvaltioiden on toteutettava aiheelliset toimenpiteet sen varmistamiseksi, etteivät ilmakehän rikkidioksidin ja leijumapitoisuudet 1 päivästä huhtikuuta 1983 alkaen ole suuremmat kuin liitteessä I annetut raja-arvot, tämän kuitenkaan rajoittamatta jäljempänä olevien säännösten soveltamista.

2. Kun jäsenvaltio arvioi, että suoritetuista toimenpiteistä huolimatta on mahdollista, että ilmakehän rikkidioksidin ja leijumapitoisuudet voivat 1 päivän huhtikuuta 1983 jälkeen joillakin alueilla ylittää liitteessä I annetut raja-arvot, jäsenvaltion on ilmoitettava siitä komissiolle ennen 1 päivää lokakuuta 1982.

Sen on samalla toimitettava komissiolle suunnitelmat tällaisten alueiden ilmanlaadun jatkuvaksi parantamiseksi. Näissä suunnitelmissa, jotka on laadittava ilman pilaantumisen luonteeseen, alkuperään ja kehitykseen liittyvän olennaisen tiedon perusteella, on erityisesti esitettävä toimenpiteet, jotka on jo toteutettu tai jotka toteutetaan, sekä menettelyt, jotka kyseinen jäsenvaltio on toteuttanut tai toteuttaa. Näiden toimenpiteiden ja menettelyjen tulee saattaa noiden alueiden ilmakehän rikkidioksidin ja leijumapitoisuudet enintään liitteessä I annettuja raja-arvoja vastaavalle tasolle, mahdollisimman pian ja 1 päivään huhtikuuta 1993 mennessä.

4 artikla

1. Niille alueilleen, joilla kyseinen jäsenvaltio arvioi tarpeelliseksi rajoittaa rakentamisesta, erityisesti kaupunki- tai teollisuusrakentamisesta, aiheutuvaa rikkidioksidin ja leijuman aiheuttaman ilman pilaantumisen odotettavissa olevaa lisääntymistä tai estää se, jäsenvaltion on liitteen II ohjearvoja vertailutekijöinä käyttäen vahvistettava arvot, joiden on oltava liitteen I raja-arvoja alemmat.

2. Niille alueilleen, joilla jäsenvaltio pitää erityistä ympäristönsuojelua tarpeellisena, sen on vahvistettava arvot, jotka ovat yleisesti liitteen II ohjearvoja alemmat.

3. Jäsenvaltioiden on ilmoitettava komissiolle 1 ja 2 kohdassa tarkoitettujen alueiden osalta vahvistetuista arvoista, määrärajoista ja aikatauluista sekä kaikista niiden toteuttamista aiheellisista toimenpiteistä.

5 artikla

Jäsenvaltioiden on terveyden ja ympäristön suojeluun liittyviä lisävarotoimia varten 3 artiklan 1 kohdassa ja 4 artiklan 1 kohdassa tarkoitettujen säännösten lisäksi pyrittävä siirtymään kohti liitteen II ohjearvoja aina, kun mitatut pitoisuudet ovat noita arvoja korkeammat.

6 artikla

Jäsenvaltioiden on perustettava mittausasemia tämän direktiivin soveltamiseksi tarpeellisen tiedon tuottamiseksi, erityisesti alueille, joilla 3 artiklan 1 kohdassa tarkoitettujen raja-arvot mahdollisesti saavutetaan tai ylitetään, sekä 3 artiklan 2 kohdassa tarkoitetuille alueille; asemat on sijoitettava paikkoihin, joissa ilman pilaantumisen oletetaan olevan suurinta, ja joissa mitatut pitoisuudet edustavat paikallisia oloja.

7 artikla

1. Kun tämä direktiivi on tullut voimaan, jäsenvaltioiden on ilmoitettava komissiolle viimeistään kuuden kuukauden kuluttua vuosittaisen vertailukauden (vahvistettu 31 päiväksi maaliskuuta) päättymisestä tapauksista, joissa liitteessä I annetut raja-arvot on ylitetty, sekä kirjatusta pitoisuuksista.

2. Niiden on myös viimeistään vuoden kuluttua vuosittaisen vertailukauden päättymisestä ilmoitettava komissiolle tällaisten tapausten perusteet sekä toimenpiteet, jotka on toteutettu niiden toistumisen välttämiseksi.

3. Lisäksi jäsenvaltioiden on toimitettava komissiolle sen pyynnöstä tietoja niiden 4 artiklan 1 ja 2 kohdan mukaisesti nimeämien alueiden rikkidioksidi- ja leijuma-pitoisuuksista.

8 artikla

Komissio julkaisee vuosittain yhteenvetokertomuksen tämän direktiivin soveltamisesta.

9 artikla

Tämän direktiivin mukaisten toimenpiteiden soveltaminen ei saa aiheuttaa ilmanlaadun huomattavaa heikkenemistä, silloin kun rikkidioksidin ja leijuman aiheuttaman ilman pilaantumisen taso direktiivin täytäntöönpanohetkellä on liitteessä I annettuja raja-arvoja alhaisempi.

10 artikla

1. Tämän direktiivin soveltamista varten jäsenvaltioiden on käytettävä joko III liitteessä tarkoitettuja näyttönoton ja analyysin vertailumenetelmiä tai muita näyttönoton- ja analyysimenetelmiä, joista ne osoittavat komissiolle säännöllisin välein:

— joko sen, että menetelmä takaa tyydyttävän korrelaation vertailumenetelmää käyttämällä saatujen tulosten kanssa,

— tai sen, että 6 artiklassa annettujen vaatimusten mukaisesti valituilla edustavilla asemilla vertailumenetelmää käyttäen rinnakkaisesti tehdyt mittaukset osoittavat, että tuota menetelmää ja vertailumenetelmää käyttämällä saavutettujen tulosten välillä on riittävän vakaa suhde.

2. Jäsenvaltio voi, ennen kuin neuvosto tekee päätöksen 4 kohdassa tarkoitetuista komission ehdotuksista, käyttää myös liitteessä IV annettuja näyttönoton- ja analyysimenetelmiä ja näihin menetelmiin liittyen myös liitteessä IV annettuja arvoja liitteessä I annettujen raja-arvojen sijasta, edellä sanotun kuitenkin rajoittamatta tämän direktiivin säännösten soveltamista.

3. Jäsenvaltion, joka päättää turvautua 2 kohdan säännöksiin, on kuitenkin suoritettava rinnakkaismittauksia edustavilla mittausasemilla, jotka on valittu 6 artiklan vaatimusten mukaisesti, jotta voidaan varmistaa IV liitteessä ja I liitteessä asetettujen raja-arvojen yhdenmukainen tiukkuus. Näiden rinnakkaisten mittausten tulokset mukaanluettuna ne erityiset tapaukset, joissa I liitteessä annetut raja-arvot on ylitetty ja pitoisuudet rekisteröity, on toimitettava komissiolle säännöllisin välein ja vähintään kahdesti vuodessa, jotta ne voitaisiin sisällyttää 8 artiklassa säädettyyn vuosiraporttiin.

4. Komission on viiden vuoden kuluttua, mutta kuuden vuoden kuluessa 15 artiklan 1 kohdassa määrätyn 24 kuukauden aikarajan umpeutumisen jätettävä neuvostolle raportti 3 kohdan mukaisesti suoritettujen rinnakkaismittausten tuloksista, ja sen on erityisesti nämä tulokset ja syrjivien säännösten välttämisen tarve huomioiden annettava 2 kohtaan ja IV liitteeseen liittyviä ehdotuksia. Edellä 8 artiklassa säädettyssä raportissa komissio ilmoittaa, onko se havainnut tapauksia, joissa I liitteessä annetut raja-arvot on toistuvasti ylitetty merkittävässä määrin.

5. Komissio tekee jäsenvaltioissa sijaitseissa valituissa paikoissa ja yhteistyössä jäsenvaltioiden kanssa rikkidioksidin, noen ja leijuman näyttönoton- ja analyysitutkimuksia. Nämä tutkimukset on tarkoitettu erityisesti edistämään näiden epäpuhtauksien näyttönoton- ja analyysimenetelmien yhdenmukaistamista.

11 artikla

1. Jos jäsenvaltiot määräävät raja-alueiden ilmakehän rikkidioksidia- ja leijumapitoisuuden arvot 4 artiklan 1 ja 2 kohdan mukaisesti, niiden on sitä ennen neuvoteltava keskenään. Komissio voi osallistua tällaisiin neuvotteluihin.

2. Kun liitteessä I annetut raja-arvot tai 4 artiklan 1 ja 2 kohdassa tarkoitettujen arvojen, sikäli kuin viimeksi maini

tut ovat olleet 1 kohdan mukaisten neuvottelujen aiheena, ylittyvät tai saattaisivat ylittyä muusta jäsenvaltiosta peräisin olevan tai mahdollisesti peräisin olevan merkittävän ilman pilaantumisen seurauksena, kyseisten jäsenvaltioiden on neuvoteltavaa keskenään tilanteen korjaamiseksi. Komissio voi osallistua tällaisiin neuvotteluihin.

12 artikla

Liitteessä III tarkoitettujen näytteenoton ja analyysin vertailumenetelmien myöhemmän kehityksen on kuuluttava 13 ja 14 artiklassa säädettyyn menettelyyn, joka koskee tämän direktiivin mukauttamista tekniikan kehitykseen. Tämä mukauttaminen ei saa johtaa mihinkään liitteessä I ja II annettujen pitoisuusarvojen suoraan tai välilliseen muuttamiseen.

13 artikla

1. Perustetaan komitea edellä 12 artiklassa esitettyä tarkoitusta varten, jäljempänä ”komitea”, jonka tehtävänä on tämän direktiivin mukauttaminen tieteen ja tekniikan kehitykseen; siinä on jäsenvaltioiden edustajat ja puheenjohtajana komission edustaja.

2. Komitea vahvistaa työjärjestyksensä.

14 artikla

1. Jos tässä artiklassa säädettyä menettelyä on noudatettava, asian saattaa komitean käsiteltäväksi sen puheenjohtaja omasta aloitteestaan tai jonkin jäsenvaltion edustajan pyynnöstä.

2. Komission edustaja tekee komitealle ehdotuksen tarvittavista toimenpiteistä. Komitea antaa lausuntonsa ehdotuksesta määräajassa, jonka puheenjohtaja voi asettaa asian kiireellisyyden mukaan. Päätös tehdään sellaisella 41 äänen enemmistöllä, joka saadaan, kun jäsenvalti

oiden äänet painotetaan perustamissopimuksen 148 artiklan 2 kohdassa määrättyllä tavalla. Puheenjohtaja ei osallistu äänestykseen.

3. Komissio päättää suunnitelluista toimenpiteistä, jos ne ovat komitean lausunnon mukaiset.

Jos suunnitellut toimenpiteet eivät ole komitean lausunnon mukaisia tai lausuntoa ei ole annettu, komissio tekee viipymättä neuvostolle ehdotuksen tarvittavista toimenpiteistä. Neuvosto ratkaisee asian määränemmistöllä.

Jos neuvosto ei ole ratkaissut asiaa kolmen kuukauden kuluessa siitä, kun ehdotus tuli vireille neuvostossa, komissio tekee päätöksen ehdotetuista toimenpiteistä.

15 artikla

1. Jäsenvaltioiden on saatettava tämän direktiivin noudattamisen edellyttämät lait, asetukset ja hallinnolliset määräykset voimaan 24 kuukauden kuluessa sen tiedoksi antamisesta ja niiden on ilmoitettava tästä komissiolle viipymättä.

2. Jäsenvaltioiden on toimitettava tässä direktiivissä tarkoitetuista kysymyksistä antamansa kansalliset säännökset kirjallisina komissiolle.

16 artikla

Tämä direktiivi on osoitettu kaikille jäsenvaltioille.

Tehty Brysselissä 15 päivänä heinäkuuta 1980.

Neuvoston puolesta

Puheenjohtaja

J. SANTER

LIITE I

RIKKIDIOKSIDIN JA LEIJUMAN RAJA-ARVOT

(Nokimenetelmällä mitattuina)

A TAULUKKO

Rikkidioksidin raja-arvot $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ja (nokimenetelmää⁽¹⁾ mitatun) leijuman vastaavat arvot $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Vertailu aika	Rikkidioksidin raja-arvot	Leijuman vastaavat arvot
Vuosi	80 (vuoden vuorokausikeskiarvojen mediaani)	> 40 (vuoden vuorokausikeskiarvojen mediaani)
	120 (vuoden vuorokausikeskiarvojen mediaani)	\leq 40 (vuoden vuorokausikeskiarvojen mediaani)
Talvi 1.10.—31.3	130 talvikauden vuorokausikeskiarvojen mediaani)	> 60 (talvikauden vuorokausikeskiarvojen mediaani)
	180 (talvikauden vuorokausikeskiarvojen mediaani)	\leq 60 (talvikauden vuorokausikeskiarvojen mediaani)
Vuosi (koostuu 24 tunnin mittausjaksoista)	250 ⁽²⁾ (98 persentiili vuoden vuorokausikeskiarvoista)	> 150 (98 persentiili vuoden vuorokausikeskiarvoista)
	350 ⁽²⁾ (98 persentiili vuoden vuorokausikeskiarvoista)	\leq 150 (98 persentiili vuoden vuorokausikeskiarvoista)

⁽¹⁾ OECD-menetelmää käyttämällä otettujen nokimittausten tulokset on muutettu gravimetrisiksi yksiköiksi OECD:n kuvaamalla tavalla (katso III liite).

⁽²⁾ Jäsenvaltioiden on toteutettava kaikki aiheelliset toimenpiteet, joilla varmistetaan, että tätä arvoa ei ylitetä kuin korkeintaan kolmena peräkkäisenä päivänä. Lisäksi jäsenvaltioiden on pyrittävä estämään ja vähentämään kaikkia sellaisia tapauksia, joissa tämä arvo ylittyy.

B TAULUKKO

(Nokimenetelmällä⁽¹⁾) mitatun leijuman raja-arvot $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Vertailuaika	Leijuman raja-arvo
Vuosi	80 (vuoden vuorokausikeskiarvojen mediaani)
Talvi (1.10.—31.3.)	130 (talvikauden vuorokausikeskiarvojen mediaani)
Vuosi (koostuu 24 tunnin mittausjaksoista)	250 ⁽²⁾ (98 persentiili vuoden vuorokausikeskiarvoista)

⁽¹⁾ OECD-menetelmää käyttämällä otettujen nokimittausten tulokset on muutettu gravimetrisiksi yksiköiksi OECD:n kuvaamalla tavalla (katso liite III).

⁽²⁾ Jäsenvaltioiden on toteutettava kaikki aiheelliset toimenpiteet varmistaakseen, ettei tätä arvoa ylitetä kuin korkeintaan kolmena peräkkäisenä päivänä. Lisäksi jäsenvaltioiden on pyrittävä estämään ja vähentämään kaikkia sellaisia tapauksia, joissa tämä arvo ylittyy.

LIITE II

RIKKIDIOKSIDIN JA LEIJUMAN OHJEARVOT

(Nokimenetelmällä mitattuina)

A TAULUKKO

Rikkidioksidin ohjearvot $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Vertailuaika	Rikkidioksidin ohjearvo
Vuosi	40—60 (vuoden vuorokausikeskiarvojen aritmeettinen keskiarvo)
24 tuntia	100—150 (vuorokausikeskiarvo)

B TAULUKKO

(Nokimenetelmällä⁽¹⁾ mitatun) leijuman ohjearvot $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Vertailuaika	Leijuman ohjearvo
Vuosi	40—60 (vuoden vuorokausikeskiarvojen aritmeettinen keskiarvo)
24 tuntia	100—150 (vuorokausikeskiarvo)

⁽¹⁾ OECD-menetelmää käyttämällä otettujen nokimittausten tulokset on muutettu gravimetrisiksi yksiköiksi OECD:n kuvaamalla tavalla (katso III liite).

LIITE III

TÄMÄN DIREKTIIVIN YHTEYDESSÄ KÄYTETTÄVÄT NÄYTTEENOTON JA ANALYYSIN
VERTAILUMENETELMÄT

A. RIKKIDIOKSIDI

Näytteenoton vertailumenetelmässä rikkidioksidin määrittämiseksi käytetään laitteita, jotka kuvataan kansainvälisessä standardissa ISO-4219, ensimmäinen painos 1979/09/15. Näytteenottoaika on tavallisesti 24 tuntia.

Analyysin vertailumenetelmä kuvataan yksityiskohtaisesti liitteessä V; se perustuu kansainväliseen standardiluonnokseen ISO DP-6767, jota on tarkistettu helmikuussa 1979: "Ilman laatu — ympäröivän ilman rikkidioksidin massapitoisuuden määrittäminen — tetraکلورomerkuraatti (TCM)/pararosaniliini". Tämä analyysimenetelmä perustuu pararosaniliinia käytettäessä tapahtuvan kolorimetrisen reaktion periaatteen.

B. LEIJUMA

Noen määrittämiseksi ja sen muuttamiseksi gravimetrisiksi yksiköiksi vertailumenetelmänä pidetään OECD:n ilman pilaantumisen mittausten menetelmiä ja tarkkailutekniikoja käsittelevän työryhmän (1964) standardoimaa menetelmää.

Edellä mainittujen ISON ja OECD:n standardoimien menetelmien osalta näiden järjestöjen eri kielillä julkaisemia toisintoja pidetään todistusvoimaisina, samoin kuin muita toisintoja, joiden komissio vahvistaa olevan niiden kanssa yhtäpitävät.

LIITE IV

RIKKIDIOKSIDIN JA (GRAVIMETRISELLÄ MENETELMÄLLÄ MITATUN) LEIJUMAN RAJA-ARVOT, JOITA SOVELLETAAN 10 ARTIKLAN 2 KOHDASSA TARKOITETUISSA TAPAUKSISSA

A TAULUKKO

Rikkidioksidin raja-arvot $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Vertailuaika	Rikkidioksidin raja-arvo
Vuosi	140 (vuoden 30 minuutin arvojen aritmeettinen keskiarvo)
Vuosi (koostuu 30 minuutin mittausjaksoista)	400 (95 persentiili vuoden 30 minuutin arvoista)

B TAULUKKO

Leijuman raja-arvot (jäljempänä ii kohdassa kuvatulla gravimetrisellä menetelmällä mitatun) $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Vertailuaika	Leijuman raja-arvo
Vuosi	150 (vuoden vuorokausikeskiarvojen aritmeettinen keskiarvo)
Vuosi (koostuu 24 tunnin mittausjaksoista)	300 (95 persentiili vuoden vuorokausikeskiarvoista)

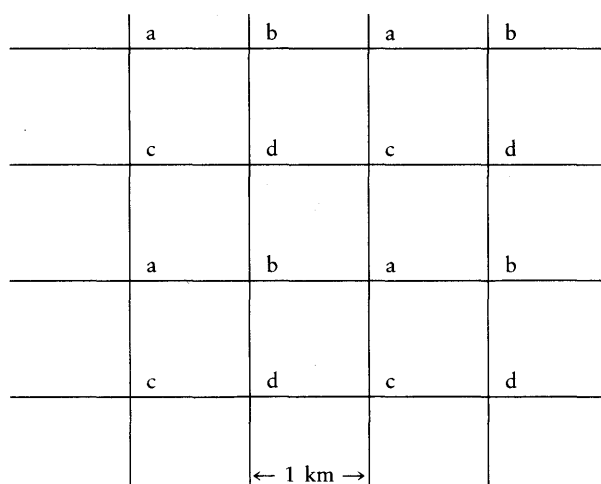
Näytteenotto- ja analyysimenetelmät, joita sovelletaan 10 artiklan 2 kohdan tapauksissa ovat:

i) Rikkidioksidi

- *Näytteenottomenetelmä:* Käytetään "satunnaisen" otannan mahdollistavia mittausasemia, jotka muodostavat kuvan 1 tyyppisen verkoston. Kussakin verkoston pisteessä otetaan vähintään 13 näytettä vuodessa työpäivinä kello 8—16. Eri näytteitä kerätään keskeytymättä 30 minuuttia säännöllisin välein vuoden ajan, esimerkiksi seuraavasti:

Ensimmäisenä päivänä näytteet otetaan pisteissä, jotka kuvassa 1 on merkitty "a":lla, toisena päivänä pisteissä, jotka on merkitty "b":llä, kolmantena päivänä pisteissä, jotka on merkitty "c":llä, ja neljäntenä päivänä pisteissä, jotka on merkitty "d":llä. Näytteenotto toistetaan neljän viikon välein kussakin pisteessä "satunnaisesti" valittujen 30 minuutin jaksojen aikana.

- arviointiaika: yksi vuosi,
- pisteiden määrä: 16 verkostossa,
- näytteenoton kesto: 30 minuuttia keskeytymättä työpäivinä kello 8—16,
- näytteitä / piste: vähintään 13,
- näytteiden kokonaismäärä: vähintään 208.



Kuva 1
Näytteenottokaavio

— *Analyysimenetelmä:* Liitteen III vertailumenetelmä. Edellä 10 artiklan 1 kohdassa annettu menetelmä on käytössä.

ii) Leijuma

— *Näytteenottomenetelmä:*

1. Leijuma kerätään joko kalvo- tai lasikuitusuodattimelle.
2. Näytteenottojärjestelmän muodostaa:
 - suodatin,
 - suodattimen pidin,
 - pumppu,
 - volumetrinen kaasumittari.
3. Näytteenottojärjestelmään ei kuulu erottelulaitetta.
4. Näytteenottoaika on 24 tuntia.
5. Suodatinta suojataan sedimentoitumalla tapahtuvalta hiukkasten suoralta laskeumalta ja ilmasto-olojen suoralta vaikutukselta.
6. Käytetyn suodattimen tehokkuuden on oltava yli 99 prosenttia hiukkasista, joiden aerodynaaminen halkaisija on 0,3 μm .
7. Ilman nopeus suodattimen pinnalla on 33—55 cm/s. Nopeuden väheneminen ei näytteenoton aikana saa ylittää 5 prosenttia, kun käytetään lasikuitusuodattimia, tai 25 prosenttia, kun käytetään kalvosuodattimia.
8. Vuoden aikana otettujen näytteiden määrän on oltava vähintään 100, ja niiden on jakauduttava tasaisesti kyseiselle ajalle.

— *Analyysimenetelmä:*

- a) Analyysi tapahtuu punnitsemalla.
 1. Kalvosuodattimia on ennen näytteenottoa ja sen jälkeen käsiteltävä kahden tunnin ajan tasaisessa lämpötilassa, joka on 90 ja 100 °C:n välillä, ja sitten pidettävä eksikkaattorissa kahden tunnin ajan ennen punnitusta.
 2. Lasikuitusuodattimia on ennen näytteenottoa ja sen jälkeen käsiteltävä 20 °C:n lämpötilassa ja 50 prosentin suhteellisessa kosteudessa 24 tunnin ajan ennen punnitusta.

LIITE V

RIKKIDIOKSIDIANALYYSIN VERTAILUMENETELMÄ

"Ilmanlaatu — Ympäristön ilman rikkidioksidipitoisuuden määrittäminen — Tetrakloromerkuraatti (TCM) / pararosaniliini"

1. LAAJUUS

Tämä kansainvälinen standardiluonnos määrittelee spektrofotometrisen menetelmän ympäristön ilman rikkidioksidipitoisuuden määrittämiseksi. Standardi käsittää sekä näytteenotto- että analyysimenetelmät.

2. SOVELTAMISALA

Tässä standardissa kuvatulla menetelmällä voidaan määrittää ilmakehän rikkidioksidipitoisuudet, jotka ovat 7 ja 1 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$:n välillä.

Huomaa

Jos on määriteltävä korkeampia pitoisuuksia, voidaan näyteliuksesta ottaa pienempiä erinä analysoitavaksi tai tässä standardissa määrättyä pienempiä ilmanäytteitä. Tässä tapauksessa tutkimuksen kohteena olevien pitoisuuksien absorptiotehokkuus.

Raskasmetallien, typen oksidien, otsonin ja pelkistyneiden rikkijhdisteiden (esim. vetysulfidi ja merkaptaanit) vaikutukset eliminoidaan tai minimoidaan. Rikkihappo ja sulfaatit eivät häiritse. Rikkitrioksidin häiritsevää vaikutusta ei ole kokeellisesti vahvistettu, koska sen oletetaan absorboivassa liuoksessa hydratoituvan rikkihapoksi.

3. PERIAATE

Mitattu ilmanäyte päästetään natriumtetrakloromerkuraattiliuoksen (TCM) läpi, ja ilmassa oleva rikkidioksidi absorboituu muodostamalla diklorosulfiittimerkuraattikompleksin.

Näyteliuosta käsitellään sulfamidihappoliuoksella ilmassa olevien typen oksidien muodostamien nitriittianionien tuhoamiseksi. Sitten se käsitellään formaldehydiliuoksella ja happovalkaistulla fosforihappoa sisältävällä pararosaniliiniliuoksella pH:n säätämiseksi $1,6 \pm 0,1$.

Pararosaniliini, formaldehydi ja bisulfiittianioni reagoivat ja muodostavat voimakkaan värisen pararosaniliinimetyylisulfonihapon, joka käyttäytyy kaksivärisen indikaattorin tavoin (aallonpituuden maksimiarvo = 548 nm / pH $1,6 \pm 0,1$).

Rikkidioksidipitoisuus määritetään kalibrointikäyrältä, joka on laadittu kalibrointikaasuseoksen avulla (6.3.1 kohta). Laboratoriossa käytettävissä olevien välineiden mukaan saattaa joissakin tapauksissa olla tarkoituksenmukaista rutiinitarkastuksia varten korvata kalibrointikaasuseokset tunnetun vahvuudella rikkibisulfiittiliuoksella. Tätä menetelyä on kuitenkin käytettävä vain permeaatiolaitteen avulla suoritettuna asianmukaisen kalibroinnin jälkeen.

4. REAGENSIT

4.1 Kaikkien reagenssien on oltava analyttistä laatua (pro analysi).

Jollei toisin määrätä, vedellä tarkoitetaan tislattua vettä. Vedessä ei saa olla oksidantteja ja olisi suositeltavaa, että se olisi tislattu kahdesti kokonaan lasisessa laitteistossa.

4.2 Absorbointiliuos: 0,04 moolia/l natriumtetrakloromerkuraattia (TCM).

Liuotetaan 10,9 g elohopea(II)kloridia, 4,7 g natriumkloridia ja 0,07 g etyleenidiamiinitetra-
etikkahapon dinatriumsuolaa (EDTA) veteen ja laimennetaan 1 litraksi.

Liuos säilyy useita kuukausia, ja se on hävitettävä, jos siihen muodostuu sakkaa.

Huomaa

1. Lisätyn EDTA:n määrä eliminoi raskasmetallien mahdollisen häiritsevän vaikutuksen seuraaviin määriin asti: 60 µg rautaa (III), 10 µg mangaania (II), 10 µg kromia (III), 10 µg kuparia (II) ja 22 µg vanadiinia (V) 10 ml:ssa absorptioliuosta.
2. Liuos on erittäin myrkyllistä, ja sitä on käsiteltävä sen mukaisesti. Liitteessä C esitetään menetelmä elohopean talteenottamiseksi analyysin jälkeen. Jos absorptioliuosta joutuu iholle, se on välittömästi huuhdeltava pois vedellä.

4.3 **Suolahappo, 1 mooli/l**

Laimennetaan 86 ml väkevää suolahappoa, HCl tiheys = 1,19 g/ml 1 litraksi vedellä.

4.4 **Pararosaniliinihydrokloridi, 0,2 prosenttinen varastoliuos**

Liuotetaan 0,2 g pararosaniliinihydrokloridia, $C_{19}H_{17}N_3HCl$, 100 ml:aan suolahappoa (4.3).

Huomaa

Liuoksen valmistukseen käytetyn pararosaniliinihydrokloridin puhtauden on oltava yli 95 prosenttia (katso liite D), ja sen absorptiomaksimin on oltava 540 nm:ssä etikkahappo-natriumasetaattipuskuriliuoksessa (0,1 moolia/l). Lisäksi nollaliuoksen absorbanssi ei saisi ylittää 0,10:tä, kun se valmistetaan 6.2 kohdassa kuvatun menetelmän mukaisesti.

Reagenssit, jotka eivät täytä näitä vaatimuksia, on hylättävä tai puhdistettava. Puhdistus voidaan suorittaa kiteyttämällä tai uuttamalla (katso liite D).

4.5 **Fosforihappo, 3 moolia/l**

Laimennetaan 205 ml väkevää fosforihappoa, H_3PO_4 , ($\rho = 1,69$ g/ml) vedellä 1 litraksi.

4.6 **Pararosaniliinireagenssiliuos**

Pipetoidaan 20 ml pararosaniliinihydrokloridiliuosta (4.4) ja 25 ml fosforihappoa (4.5 kohta) 250 ml:n mittapulloon ja täytetään merkkiin asti vedellä.

Tämä reagenssi säilyy useita kuukausia, jos sitä säilytetään pimeässä.

4.7 **Formaldehydi, käyttöliuos**

Pipetoidaan 5 ml 40 prosenttista formaldehydiliuosta, HCHO, 1 litran mittapulloon ja täytetään merkkiin asti vedellä. Valmistetaan päivittäin.

4.8 **Sulfamidihappo, 0,6 prosenttinen käyttöliuos**

Liuotetaan 0,6 g sulfamidihappoa, NH_2SO_3H , 100 ml:aan vettä. Tämä liuos säilyy muutamia päiviä, jos se suojataan ilmalta.

4.9 **Natriumbisulfiittiliuos. Varastoliuos.**

Liuotetaan 0,3 g natriummetabisulfiittia, $Na_2S_2O_5$, 500 ml:aan vastakeitettyä ja jäädytettyä tislattua vettä (suositellaan kahdesti tislattua vettä, josta ilma on poistettu). Yksi ml liuosta vastaa 320–400 µg rikkidioksidia. Todellinen pitoisuus määritellään lisäämällä ylimäärä jodia liuoksesta otettuun pieneen näytteeseen ja takaisintitraamalla se tarkistetulla natriumti-osulfaattiliuoksella (katso liite B).

Liuos ei säily.

4.10 **Natriumbisulfiittistandardiliuos**

Pipetoidaan heti natriumbisulfiittivarastoliuoksen (4.9) pitoisuuden tarkistamisen jälkeen 2,0 ml liuosta 100 ml:n mittapulloon ja täytetään merkkiin asti natriumtetrakloromerkuraattiliuoksella (4.2 kohta).

Tämä liuos säilyy 30 päivää, jos se säilytetään 5 °C:ssa. Huoneenlämmössä säilytettyinä se säilyy vain yhden päivän.

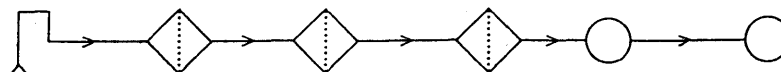
5. LAITTEISTO

5.1 Näytteenottolaitteet

Näytteenottoon käytettävät laitteet on määritelty ISO/DIS 4219:ssä, "Ilmanlaatu — Ympäristön ilman kaasumaisten komponenttien määrittäminen — Näytteenottolaitteet" (kuva 1).

Kuva 1

Näytteenottolaittekaavio

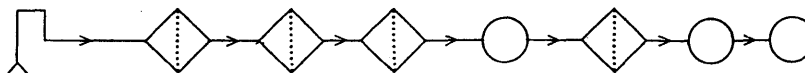


Ilmanotto	Hiukkassuodatin ja suodattimen pidin	Absorptio-pullo	Suoja-suodatin	Kaasumittari tai ilmavirran säädin	Näytteenotto-pumppu
-----------	--------------------------------------	-----------------	----------------	------------------------------------	---------------------

Kaasumittarin sijasta voidaan käyttää injektioneulaa kriittisenä suuttimena termostaattilla varustetussa laatikossa. Tässä tapauksessa pumpun pitää pystyä saavuttamaan $p_d/p_u \leq 0,5$, kun p_d ja p_u ovat paineet, jotka on mitattu neulasta katsottuna virtauksen ala- ja yläpuolelta (katso 5.5).

Laitteet esitetään kuvassa 2.

Kuva 2



Ilmanotto	Absorptio-pullo	Absorptio-pullo	Pisan-keruulaite	Paine-mittari	Kriittinen suutin	Paine-mittari	Pumppu
-----------	-----------------	-----------------	------------------	---------------	-------------------	---------------	--------

5.2 Absorptiopullot

Tyydyttävien absorptiopullojen rikkidioksidin absorptiotehokkuuden on oltava vähintään 95 prosenttia. Esimerkkejä sopivista absorptiopulloista on annettu liitteessä A.

Absorptiotehokkuus riippuu pullon geometriasta, kaasukuilien koosta ja siitä ajasta, jonka ne ovat kosketuksissa liuoksen kanssa. Se voidaan määrittellä sijoittamalla toinen absorptiopullo sarjaan näytteenottojärjestelmän ensimmäisen pullon kanssa ja suhteuttamalla ensimmäisestä pullosta todettu rikkidioksidin määrä molemmista pulloista saatuun rikkidioksidin summaan. Käytettäessä pienoispulloja 6.1 kohdassa kuvatuihin oloihin absorptiotehokkuuden on todettu olevan parempi kuin 98 prosenttia.

Rikkidioksidin ja ilman seosten käyttö kalibrointiin 6.3.1 kohdassa kuvatulla tavalla antaa automaattisesti järjestelmän absorptiotehokkuuden.

5.3 VetysulfidiaSORBOIJA

Kvartsivillalla täytetty lasiputki on kyllästetty liuoksella, joka sisältää 0,5 prosenttia hopeasulfaattia, Ag_2SO_4 , ja 2,5 prosenttia kaliumvetysulfaattia, $KHSO_4$. Kyllästäminen tehdään viemällä liuos kahdesti putken läpi ja kuivaamalla sitten kvartsivillalla kuumentamalla sitä typpivirrassa.

5.4 Näytepullot

100 ml:n polyetyleenipullot altistuneiden absorptioliuosten kuljettamiseksi laboratorioon.

5.5 Painemittari

Kaksi painemittaria, jotka ovat tarkkoja 1 000 Pa:iin asti, paineiden mittausta varten, kun käytetään kriittistä suutinta kaasumittarin sijasta.

5.6 Spektrofotometri tai kolorimetri

Spektrofotometri tai kolorimetri, joka soveltuu absorbanssin mittaamiseen noin 550 nm:ssä. Spektrofotometrillä tulisi käyttää 548 nm:n aallonpituutta. Jos käytetään kolorimetriä, suodattimen transmittanssimaksimin tulisi olla noin 550 nm. Ongelmia voi esiintyä nollaliuoksen absorbanssin tai transmittanssin määrittämisessä, kun laitteiston spektrivyyden leveys on yli 20 nm.

Absorbanssin mittaukseen käytetään samaa kyvetteä näytteitä ja standardiliuoksia varten. Jos käytetään useampaa kuin yhtä kyvetteä, kyvettien on oltava spektrofotometrisesti yhteensovittettuja.

6. MENETELMÄ

6.1 Näytteenotto

Siirretään 10 ml TCM-liuosta (4.2 kohta) absorptiopulloon ja sijoitetaan se näytteenottojärjestelmään (kuva 1). Suojataan absorptioliuos näytteenoton ajaksi suoralta auringonvalolta peittämällä absorptiopullo sopivalla kääreellä, kuten alumiinifoliolla hajoamisen estämiseksi. Imemisen kesto ja virtausnopeus riippuvat ilman rikkidioksidipitoisuudesta.

Pienoispullojen virtausnopeuden olisi oltava välillä 0,5 l/min ja 1 l/min. Imetyksen ilman vähimmäismäärän olisi oltava 25 litraa.

Parhaiden tulosten saavuttamiseksi virtausnopeus ja näytteenottoaika olisi valittava siten, että saavutetaan rikkidioksidin absorptio, joka on 0,5–3,0 µg (0,2–1,2 µl 25 °C:n lämpötilassa ja 101,325 kPa:n paineessa) / ml absorptioliuosta.

Jos ilman uskotaan sisältävän vetysulfidia, se on poistettava vetysulfidin absorboijalla (5.3). Absorboija sijoitetaan hiukkassuodattimen ja absorptiopulloon väliin.

Näytteenoton jälkeen määritetään käsitellyn ilman tilavuus ja todetaan ilman lämpötila ja paine (7.1 kohta, huomautus). Jos näytettä on säilytettävä yli 24 tuntia ennen analysointia, se on pidettävä 5 °C:n lämpötilassa.

Huomaa

Jos näyteliuoksessa on sakkaa, se aiheutuu todennäköisesti Hg(II):n reagoinnista pelkistyneen rikkiyhdisteen kanssa. Poistetaan sakka suodattamalla tai sentrifugimalla ennen analyysiä.

6.2 Analyysi

Näytteenoton jälkeen näytteet on jätettävä vähintään 20 minuutiksi, jotta niihin jäänyt otsoni hajoo. Sitten näyteliuos siirretään kvantitatiivisesti 25 ml:n mittapulloon käyttämällä noin 5 ml vettä huuhteluun.

Valmistetaan nollanäyte lisäämällä 10 ml altistamatonta absorptioliuosta (4.2 kohta) 25 ml:n mittapulloon, lisätään alla luetellut reagenssit ja luetaan absorbanssi tislattun veden suhteen 10 mm kyvettejä käyttäen. Verrataan tätä arvoa kalibrointikäyrän valmistelun yhteydessä saavutettuun nollaliuoksen arvoon. Jos näiden kahden arvon ero on yli 10 prosenttia, kyseessä voi olla tislattun veden tai reagenssien kontaminoituminen tai viimeksi mainitun hajoaminen, jolloin on valmistettava uudet reagenssit.

Lisätään 1 ml sulfamidihappoliuosta (4.8 kohta) kumpaankin pulloon ja annetaan sen reagoida 10 minuuttia nitraatin hajoittamiseksi typen oksideista. Pipetoidaan sitten tarkasti 2 ml formaldehydiliuosta (4.7 kohta) ja 5 ml pararosaniliinireagenssia (4.6) mittapulloihin. Täytetään merkkiin asti vastakeitettyllä ja jäähdytetyllä tislattulla vedellä ja säilytetään termostaatissa 20 °C:n lämpötilassa. Mitataan 30–60 minuutin kuluttua näytteen ja nollanäytteen absorbanssi käyttämällä tislattua vettä vertailukyvetissä.

Värjäytynyttä liuosta ei saa jättää kyvetteihin, koska värikalvo jää tuolloin kyvetin seinämiin.

Huomaa

Jos kunkin reagenssin lisäämisen välinen aika on vakio, esim. yksi minuutti, värin muodostuminen on paremmin toistettavissa.

Liukset, joiden absorbanssi ylittää korkeimman kalibrointiin käytetyn pitoisuuden absorbanssin, voidaan laimentaa jopa kuusinkertaisesti nollareagenssilla, jotta saavutetaan asteikolle sopiva lukema. Tämä lukema on kuitenkin vain suuntaa-antava ± 10 prosentin tarkkuudella todellisesta absorbanssiarvosta.

6.3 **Kalibrointi**6.3.1 *Kalibrointi rikkidioksidin ja ilman seoksen avulla*

Rikkidioksidin ja ilman seokset valmistetaan ISO/DIS 6349:n mukaisesti.

Jotta voidaan laatia kalibrointikäyrä, jossa on esitetty graafisesti absorbanssin suhde rikkidioksidipitoisuuteen, tarvitaan vähintään neljä erilaista rikkidioksidipitoisuutta, jotka ovat 2 kohdassa esitetyllä alueella.

Kuhunkin kalibrointikaasuseokseen sovelletaan 6.1 ja 6.2 kohdissa kuvattua näytteenotto- ja analyysimenetelmää. Absorbanssiarvot esitetään graafisesti annettujen rikkidioksidipitoisuuksien funktiona ja saadaan kalibrointikäyrä.

6.3.2 *Kalibrointi natriumbisulfiittiliuoksella*

Pipetoidaan 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ja 5,0 ml natriumbisulfiittistandardiliuosta (4.10 kohta) sarjaan 25 ml:n mittapulloja. Lisätään tarpeen mukaan natriumtetrakloromerkuraattiliuosta (4.2 kohta) kuhunkin pulloon, jotta liuostilavuus on noin 10 ml. Lisätään sitten reagenssit 6.2 kohdassa esitetyllä tavalla. Mitataan absorbanssit käyttämällä tislattua vettä vertailukyvetissä. Suurempaa tarkkuutta varten on käytettävä vakio- lämpöistä haudetta. Kalibroinnin aikana lämpötila ei saisi poiketa analyysilämpötilasta enempää kuin ± 1 °C.

Piirretään liuosten absorbanssit (ordinaattoina) liitteen B mukaisesti laskettujen rikkidioksidin mikrogrammojen funktiona. Saavutetaan lineaarinen suhde. Pysty akselin ja pisteitä parhaiten vastaavan suoran leikkauspiste on yleensä 0,02 absorbanssiyksikköä nollanäytteen (nollastandardi) lukemasta, jos käytetään 10 mm kyvettejä. Määritetään kalibrointikerroin (suoran kaltevuuden käänteisarvo). Tätä kalibrointikerrointa voidaan käyttää tulosten laskemiseen sillä edellytyksellä, että lämpötilassa tai pH:ssa ei tapahdu oleellisia muutoksia. Ainakin yksi kontrollinäyte/määritys sarja on suositeltava, jotta voidaan varmistaa tämän kertoimen luotettavuus.

7. TULOSTEN ILMOITTAMINEN

7.1 **Laskenta**

Lasketaan rikkidioksidipitoisuus seuraavasti:

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

jossa

SO_2 = rikkidioksidipitoisuus mikrogrammoina/m³

f = kalibrointikerroin (katso 6.3.2)

a_s = näyteliuoksen absorbanssi

a_b = nollanäytteen absorbanssi

V = näytteenottoon käytetyn ilman määrä kuutiometreinä

Huomaa

Jos tarvitaan rikkidioksidipitoisuus vertailuolosuhteissa (25 °C, 1 bar), näytteenottoon käytetyn ilman tilavuus V_R on korvattava vertailuololoja vastaavalla tilavuudella V_R :

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

jossa

p = barometrinen paine, bar

T = ilmanäytteen lämpötila, °C.

7.2 Määrittysraja

Rikkidioksidin määrittysraja 10 ml:ssa TCM-näyteliuosta on 0,2—1,0 μg (perustuu kaksinkertaiseen standardipikkeamaan). Tämä vastaa rikkidioksidipitoisuutta, joka on 7—33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,02—0,011 ppm) 30 l:n ilmanäytteessä (ts. yhden tunnin näytteenotto nopeudella 0,5 l/min).

7.3 Mittaustarkkuus ja oikeellisuus

Menetelmän mittaustarkkuutta ja oikeellisuutta ei ole vielä määritetty varmuudella useita erilaisia rikkidioksidipitoisuuksia käyttäen, eikä absoluuttisen erotustehokkuuden määrä ole tiedossa mahdollisten näytteenotto- ja testausmenetelmien suuren määrän vuoksi.

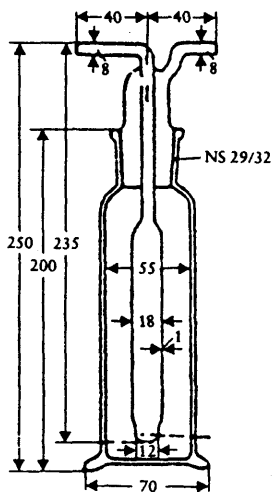
Uusintaa varten verrannollisen TCM-menetelmän suhteellisen östandardipikkeaman on todettu olevan 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, kun pitoisuus on 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (¹).

8. KIRJALLISUUTTA

- (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., Syyskuu 1971.

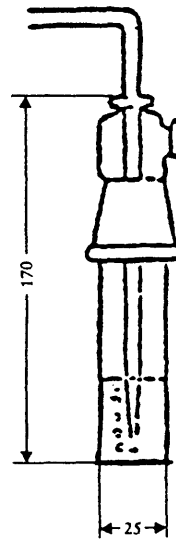
LIITE A

ABSORBOIJAMALLEJA



Muenken pullo

75 ml
neljä reikää, yksi pohjassa,
kunkin halk. \varnothing 1,5



Pienoispullo

LIITE B

NATRIUMBISULFIITTIVARASTOLIUKSEN (4.9 KOHTA) PITOISUUDEN TARKISTUS

B.1 Reagenssit

B.1.1 Jodiliuos, 0,05 moolia/l Varastoliuos

Punnitaan 12,7 g jodia, I₂, 250 ml:n dekantterilasiin, lisätään 40 g kaliumjodidia, KI, ja 25 ml vettä. Sekoitetaan, kunnes kaikki on liuennut, ja siirretään liuos kvantitatiivisesti 1 litran mittapulloon. Laimennetaan merkkiin asti vedellä.

B.1.2 Jodin käyttöliuos, noin 0,005 moolia/l

Laimennetaan 50 ml jodivarastoliuosta (B.1.1) 500 ml:ksi vedellä.

B.1.3 Tärkkelysindikaattoriuos, 0,2 prosenttia

Jauhetaan 0,4 g liukenevaa tärkkelystä ja 0,002 g elohopea(II)jodidia, HgI₂ (säilöntäaine), tilkkaan vettä ja lisätään tahna hitaasti 200 ml:aan kiehuvaa vettä. Jatketaan keittämistä, kunnes liuos on kirkas, jäädytetään, ja siirretään lasitulpalla varustettuun pulloon.

B.1.4 Natriumtiosulfaattiliuos, noin 0,1 moolia/l

Liuetetaan 25 g natriumtiosulfaattia, Na₂S₂O₃·5 H₂O, 1 litraan vastakeitettyä ja tislattua vettä ja lisätään liuokseen 0,1 g natriumkarbonaattia. Annetaan liuoksen seistä yksi päivä ennen pitoisuuden tarkistusta.

Punnitaan tarkistusta varten 1,5 g pro analyysi -laatua 180 °C:ssa kuivattua kaliumjodaattia, KIO₃, 500 ml:n mittapulloon ja laimennetaan merkkiin asti vedellä. Pipetoidaan 500 ml:n jodipulloon 50 ml jodaattiliuosta. Lisätään 2 g kaliumjodidia ja 10 ml väkevää suolahappoa, joka on laimennettu 1:10. Suljetaan pullo. Titrataan viiden minuutin kuluttua natriumtiosulfaattiliuksella vaaleankeltaiseksi. Lisätään 5 ml tärkkelysindikaattoria ja titrataan loppuun. Lasketaan natriumtiosulfaattiliuoksen molaarisuus M seuraavasti:

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

B.1.5 Natriumtiosulfaattiliuos, noin 0,01 moolia/l

Laimennetaan 50,0 ml natriumtiosulfaattiliuosta (B.1.4) 500 ml:ksi vedellä ja sekoitetaan. Liuos ei säily, ja se on valmistettava käyttöpäivänä laimentamalla tarkistettua natriumtiosulfaattiliuosta (B.1.4).

B.2 Menetelmä

Lisätään 25 ml vettä 500 ml:n pulloon ja pipetoidaan 50 ml jodiliuosta (B.1.2) pulloon (merkitään pullo A / nollanäyte). Pipetoidaan 25 ml natriumbisulfiittivarastoliuosta (4.9) toiseen 500 ml:n pulloon ja pipetoidaan 50 ml jodiliuosta B.1.2) tähän pulloon (merkitään pullo B / näyte). Suljetaan pullo ja annetaan niiden reagoida viisi minuuttia. Titrataan kumpikin pullo vuorollaan natriumtiosulfaattiliuksella (B.1.5) vaaleankeltaiseksi käyttäen byrettiiä apuna. Lisätään sitten 5 ml tärkkelysliuosta (B.1.3) ja jatketaan titrausta, kunnes sininen väri häviää. Lasketaan natriumbisulfiittivarastoliuoksen (4.9 kohta) rikkidioksidipitoisuus:

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

A = nollanäytteen titraukseen käytetty natriumtiosulfaattiliuoksen (B.1.5) määrä, ml

B = näytteen titraukseen käytetty natriumtiosulfaattiliuoksen (B.1.5) määrä, ml

M = natriumtiosulfaattiliuoksen molaarisuus (= 0,01)

K = rikkidioksidin mikroekvivalenttipaino = 32,030

V = natriumbisulfiittivarastoliuoksen tilavuus, ml.

Bisulfiittistandardiliuoksen (4.10 kohta) rikkidioksidipitoisuus saadaan jakamalla tulos 50:llä.

LIITE C

ELOHOPEAN POISTAMINEN JÄTELIUOKSISTA

Tässä liitteessä esitetään menetelmä elohopean poistamiseksi jäteliuoksista, joita saadaan käytettäessä absorboivaa liuosta (4.2 kohta).

C.1 Reagenssit

C.1.1 Natriumhydroksidiliuos, noin 400 g NaOH/l

C.1.2 Vetyperoksidi, H₂O₂, noin 30 prosenttia, tekninen laatu

C.1.3 Natriumsulfidi, Na₂S·9H₂O, tekninen laatu

C.2 Menetelmä

Kerätään noin 50 l:n polyetyleniastiaan sellaiset jäteliuokset, joiden elohopeapitoisuus on niin suuri, että niitä ei voida kaataa viemäriin. Kun kerätty liuostilavuus on noin 40 l, lisätään seuraavassa järjestyksessä samalla sekoittaen liuoksen läpi kuplivan ilman avulla neutralisointiin riittävä määrä + 400 ml natriumhydroksidiliuosta (C.1.1). Lisätään 100 g natriumsulfidia (C.1.3) ja 10 minuutin kuluttua hitaasti 400 ml vetyperoksidiliuosta (C.1.2).

Annetaan seistä 24 tuntia ja erotetaan sitten kirkas neste ja heitetään pois se. Siirretään jäännös toiseen astiaan.

LIITE D

PARAROSANILIINIHYDROKLORIDIN OMINAISUUDET JA PUHDISTUS

D.1 Reagenssin puhtauden testaus

Laimennetaan 1 ml PRA-liuosta (4.4) 100 ml:ksi tislattulla vedellä. Siirretään 5 ml 50 ml:n mittapulloon ja lisätään 5 ml 0,1 M etikkahappo-natriumasetaattipuskuriliuosta. Laimennetaan merkkiin vedellä ja sekoitetaan.

Annetaan liuoksen seistä yksi tunti ja mitataan sitten liuoksen absorbanssi spektrofotometrillä 540 nm:ssä käyttäen 10 mm kyvettä.

Lasketaan pararosaniliinin (PRA) pitoisuus seuraavasti:

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

jossa:

K = 21 300

Jos pararosaniliinin puhtaus on alle 95 prosenttia, reagenssi on puhdistettava toisella D.2 ja D.3 kohdassa kuvatuista menetelmistä.

D.2 Puhdistus uuttamalla

Mitataan 100 ml 1-butanolia ja 1 M HCl:ää 250 ml:n erotussuppiloihin. Punnitaan 0,1 g pararosaniliinihydrokloridia (PRA) dekanterilasiin. Lisätään 50 ml happoa ja annetaan seistä useita minutteja. Lisätään 50 ml tasapainotettua 1-butanolia 125 ml:n erotussuppiloon. Siirretään väriaineen sisältävä happoliuos suppiloon ja uutetaan. Violetti epäpuhtaus siirtyy orgaaniseen faasiin. Siirretään alempi (vesi) faasi toiseen erotussuppiloon ja lisätään 1-butanolia 20 ml:n annoksina. Tämä riittää tavallisesti poistamaan lähes kaiken violetin epäpuhtauden, joka vaikuttaa nollareagenssiin. Jos violetti epäpuhtautta vielä esiintyy 1-butanolifaasissa viiden uuttamisen jälkeen, hävitetään tämä värierä.

Lopullisen uuttamisen jälkeen suodatetaan vesifaasi puuvillatupon läpi 50 ml:n mittapulloon ja täytetään se tilavuuteensa 1 M HCl:llä. Tämä varastoreagenssi on kellertävän punaista.

Huomaa

Jotkut 1-butanolierät sisältävät hapettimia, jotka kuluttavat rikkidioksidia. Tarkistetaan ravistamalla 20 ml 1-butanolia 5 ml:lla 15 prosentista kaliumjodidiliuosta. Jos alkoholifaasissa ilmenee keltainen väri, tislataan 1-butanoli uudelleen hopeaoksidista.

D.3 Puhdistaminen uudelleenkiteyttämällä

Liuotetaan 1 g pararosaniliinihydrokloridia 250 ml:aan 2,5 M suolahappoa. Annetaan liuoksen seistä kaksi tuntia huoneenlämmössä. Suodatuksen jälkeen pararosaniliini saostetaan lisäämällä pieni määrä 2,5 M natriumhydroksidiliuosta.

Kootaan sakka suodatinsuppiloon (huokoisuus 3). Suodoksen olisi oltava väritöntä. Pestään sakka tislattulla vedellä liian natriumhydroksidin ja muodostuneen natriumkloridin poistamiseksi.

Liuotetaan sakka 70 ml:aan metanolia, joka on kuumennettu kiehumispisteeseen, ja lisätään lopuksi 300 ml 80 °C:n lämpöistä vettä. Annetaan liuoksen seistä huoneenlämmössä. Pararosaniliini uudelleensaostuu hitaasti. Uudelleenkiteytymisaanto on noin 64 prosenttia. Pararosaniliini tummuu 200—205 °C:ssa ja hajoaa 285 °C:ssa.

Kirjallisuutta

H. G. C. King ja U. G. Pruden: The determination of sulphur dioxide with rosaline dyes. Analyst 94, 43-48 (1969).