

31980L0779

1980 8 30

EUROPOS BENDRIJŲ OFICIALUSIS LEIDINYS

L 229/30

TARYBOS DIREKTYVA

1980 m. liepos 15 d.

dėl oro kokybės ribinių verčių ir orientacinių verčių sieros dioksidui ir suspenduotosioms dalelėms

(80/779/EEB)

EUROPOS BENDRIJŲ TARYBA,

atsižvelgdama į Europos ekonominės bendrijos steigimo sutartį, ir ypač į jos 100 ir 235 straipsnius,

atsižvelgdama į Komisijos pasiūlymą,

atsižvelgdama į Europos Parlamento nuomonę ⁽¹⁾,

atsižvelgdama į Ekonomikos ir socialinių reikalų komiteto nuomonę ⁽²⁾,

kadangi Europos bendrijos 1973 m. ⁽³⁾ ir 1977 m. ⁽⁴⁾ aplinkosaugos veiklos programos numato, kad prioritetas yra suteikiamas priemonėms, nukreiptoms kovoti su sieros dioksidu ir suspenduotosiomis dalelėmis, dėl jų toksiškumo ir esamų žinių apie jų poveikį žmogaus sveikatai ir aplinkai;

kadangi bet koks neatitikimas tarp sieros dioksidui ir suspenduotosioms dalelėms jau taikomų nuostatų arba tų, kurios yra parengtos įvairiose valstybėse narėse, gali sudaryti nevienodas sąlygas konkurencijai ir dėl to tiesiogiai įtakoti bendrosios rinkos veikimą, teisinės nuostatos šioje srityje turėtų būti suderintos, kaip nurodyta Sutarties 100 straipsnyje;

kadangi viena iš pagrindinių Europos ekonominės bendrijos užduočių yra skatinti visoje Bendrijoje ekonominės veiklos harmoningą vystymąsi bei nepertraukiamą ir subalansuotą jos plėtrą; kadangi toks laimėjimas yra neišvairduojamas be priemonių kovai su užteršimu, gyvenimo kokybei gerinti ir aplinkai apsaugoti; kadangi Sutartyje nebuvo numatytos būtinos galios šioje srityje, būtina remtis Sutarties 235 straipsniu;

kadangi, ypač norint apsaugoti žmogaus sveikatą, būtina susitarti dėl tų dviejų teršalų ribinių verčių, kurių negalima viršyti valstybių narių teritorijose tiksliai apibrėžtą laikotarpį; kadangi šios vertės turi būti pagrįstos Pasaulinės sveikatos apsaugos organizacijos gautais duomenimis, ypač atsižvelgiant į santykį dozė/poveikis, nustatytą sieros dioksidui ir suspenduotosioms dalelėms kartu;

kadangi, nepaisant priemonių, kurių buvo imtasi, nėra įmanoma laikytis šių ribinių verčių tam tikrose zonose; kadangi valstybėms narėms dėl to turi būti laikinai leidžiama jas sumažinti su sąlyga, kad jos pateiks Komisijai laipsniško oro kokybės pagerinimo tose zonose planus;

kadangi orientacinės vertės taip pat turi būti nustatomos taip, kad jos tarnautų kaip ilgalaikės sveikatos ir aplinkos apsaugos priemonės, bei kaip atskaitos taškas sudarant specifines schemas zonose, kurias nustatė valstybės narės;

kadangi priemonės, kurių imamasi pagal šią direktyvą, privalo būti ekonomiškai įvykdomos ir suderinamos su subalansuota plėtra;

kadangi būtina sukurti tinkamą oro kokybės ir visų pirma ribinių verčių laikymosi monitoringą; kadangi valstybės narės turėtų būti įpareigosos įkurti matavimo stotis duomenims, kurie yra būtini šios direktyvos taikymui, pateikti;

kadangi valstybėse narėse naudojami skirtingi ėminių ėmimo ir analizės metodai, būtina, esant tam tikroms sąlygoms, leisti naudoti kitokius nei direktyvoje numatytus pamatinius ėminių ėmimo ir analizės metodus;

kadangi kai kurios valstybės narės naudoja individualius ėminių ėmimo ir analizės metodus, kuriuos nėra lengva koreliuoti su pamatiniais metodais, būtina, kad ši direktyva tiksliai apibrėžtų skirtingas ribines vertes, į kurias būtų atsižvelgiama tais atvejais, kai yra naudojami tokie metodai; kadangi suinteresuotos valstybės narės taip pat turėtų atlikti tygiagrečius matavimus daugelyje

⁽¹⁾ OL C 83, 1977 4 4, p. 44.

⁽²⁾ OL C 204, 1976 8 30, p. 34.

⁽³⁾ OL C 112, 1973 12 20, p. 1.

⁽⁴⁾ OL C 139, 1977 6 13, p. 1.

tipinių stočių, naudojant pamatinius metodus kartu su jų pačių matavimo metodais; kadangi Komisija privalo pateikti tolimesnius pasiūlymus dėl šių lygiagrečių matavimų ir dėl poreikio išvengti diskriminuojančių nuostatų;

kadangi tolesnė šioje direktyvoje minimo pamatinio ėminių ėmimo ir analizės metodo raida gali būti pageidautina techninės ir mokslinės pažangos šioje srityje požiūriu; kadangi, norint palengvinti šio būtino darbo įvykdymą, turėtų būti nustatyta tvarka, sukurianti glaudų valstybių narių ir Komisijos bendradarbiavimą Derinimo su mokslo ir technikos pažanga komitete,

PRIĖMĖ ŠIĄ DIREKTYVĄ:

1 straipsnis

Šios direktyvos tikslas — nustatyti sieros dioksido ir suspenduotųjų dalelių atmosferoje ribines vertes (I priedas) ir orientacines vertes (II priedas) bei jų taikymo sąlygas, siekiant pagerinti:

- žmogaus sveikatos apsaugą,
- aplinkos apsaugą.

2 straipsnis

1. „Ribinės vertės“ reiškia:

- sieros dioksido ir suspenduotųjų dalelių koncentracijas, vertinamas kartu pagal I priedo A lentelę, ir
- suspenduotųjų dalelių koncentracijas, vertinamas atskirai pagal I priedo B lentelę,

kurios, ypač siekiant apsaugoti žmogaus sveikatą, neturi būti viršijamos visoje valstybių narių teritorijoje tiksliai apibrėžtą laikotarpį ir esant sąlygoms, išdėstytoms sekančiuose straipsniuose.

2. „Orientacinės vertės“ reiškia: sieros dioksido ir suspenduotųjų dalelių koncentracijas per visą tiksliai apibrėžtą laikotarpį, kurios yra pateiktos II priede ir turi tarnauti kaip:

- ilgalaikė priemonė sveikatai ir aplinkai apsaugoti,
- atskaitos taškai sukuriant specifines schemas, valstybių narių nustatytų zonų ribose.

3 straipsnis

1. Valstybės narės turi imtis atitinkamų priemonių, užtikrinančių, kad nepažeidžiant kitų nuostatų nuo 1983 m. balandžio 1 d.

sieros dioksido ir suspenduotųjų dalelių koncentracijos ore nebūtų aukštesnės už I priede pateiktas ribines vertes.

2. Tais atvejais, kai valstybė narė mano, kad nepaisant visų naudotų priemonių sieros dioksido ir suspenduotųjų dalelių koncentracijos atmosferoje po 1983 m. balandžio 1 d. tam tikrose zonose gali viršyti I priede numatytas ribines vertes, ji turi apie tai informuoti Komisiją iki 1982 m. spalio 1 d.

Tuo pačiu metu ji turi nusiųsti Komisijai laipsniško oro kokybės šiose zonose pagerinimo planus. Šie planai, paruošti remiantis naujausia informacija apie taršos pobūdį, kilmę ir evoliuciją, ypač turi apibūdinti priemones, kurių buvo ar bus imtasi bei veiksmus, kurių buvo imtasi ar imsis atitinkama valstybė narė. Šios priemonės ir veiksmai privalo sumažinti sieros dioksido ir suspenduotųjų dalelių koncentracijas atmosferoje tų zonų ribose arba prilyginti jas ribinėms vertėms, pateiktoms I priede, kaip įmanoma greičiau ir vėliausiai 1993 m. balandžio 1 d.

4 straipsnis

1. Zonose, kuriose valstybė narė mano reikalinga apriboti ar užkirsti kelią numatomam užterštumo sieros dioksidu ir suspenduotosiomis dalelėmis padidėjimui, atsirandančiam plėtros eigoje, o ypač dėl urbanistinės ar pramoninės plėtros, valstybė narė, kaip atskaitos tašku panaudodama II priede numatytas orientacines vertes, turi nustatyti vertes, kurios privalo būti žemesnės nei I priede numatytos ribinės vertės.

2. Tose suinteresuotos valstybės narės teritorijos zonose, kurioms, jos manymu, yra reikalinga speciali aplinkos apsauga, valstybė narė turi nustatyti vertes, kurios bendrai yra žemesnės už II priede numatytas orientacines vertes.

3. Valstybės narės turi informuoti Komisiją apie vertes, terminus ir tvarkaraščius, kuriuos jos nustatė 1 ir 2 punktuose minimoms zonoms, bei apie bet kurias kitas atitinkamas priemones, kurių jos ėmėsi.

5 straipsnis

Be nuostatų, išvardintų 3 straipsnio 1 dalyje ir 4 straipsnio 1 dalyje, valstybės narės siekiamos imtis tolesnių priemonių žmonių sveikatai ir aplinkai apsaugoti, turi stengtis pasiekti II priede numatytas orientacines vertes, kai išmatuotos koncentracijos yra aukštesnės už šias vertes.

6 straipsnis

Valstybės narės įkuria matavimo stotis, skirtas šios direktyvos įgyvendinimui reikalingiems duomenims rinkti, ypač tose zonose, kur gali būti pasiektos arba viršytos 3 straipsnio 1 dalyje minimos ribinės vertės, bei zonose, išvardintose 3 straipsnio 2 dalyje; stotys turi būti įkurtos tose vietose, kur tarša yra laikoma didžiausia ir kur matuojamos koncentracijos yra būdingos vietos sąlygoms.

7 straipsnis

1. Šiai direktyvai įsigaliojus, valstybės narės ne vėliau kaip per šešis mėnesius nuo metinio ataskaitinio laikotarpio pabaigos (kovo 31 d.) informuoja Komisiją apie tuos atvejus, kai I priede nustatytos ribinės vertės buvo viršytos bei apie užregistruotas koncentracijas.

2. Jos taip pat ne vėliau kaip per vienerius metus nuo metinio ataskaitinio laikotarpio pabaigos praneša Komisijai apie tokių įvykių priežastis bei apie priemones, kurių buvo imtasi jų pasikartojimams išvengti.

3. Be to valstybės narės siunčia Komisijai, pastarosios prašymu, informaciją apie sieros dioksido ir suspenduotųjų dalelių koncentracijas bet kuriose zonose, kurias jos nurodo pagal 4 straipsnio 1 ir 2 dalis.

8 straipsnis

Kiekvienais metais Komisija skelbia metinę ataskaitą apie šios direktyvos vykdymą.

9 straipsnis

Pagal šią direktyvą taikomos priemonės neturi sukelti žymaus oro kokybės pablogėjimo tais atvejais, kai užteršimo sieros dioksidu ir suspenduotosiomis dalelėmis lygis šios direktyvos įgyvendinimo metu yra žemesnis už I priede nustatytas ribines vertes.

10 straipsnis

1. Šios direktyvos taikymui valstybės narės naudoja III priede nurodytus pamatinius ėminių ėmimo ir analizės metodus arba bet kokį kitą ėminių ėmimo ir analizės metodą, kurį jos parodo Komisijai reguliariais laikotarpiais:

— kad jis užtikrina tinkamą rezultatų koreliaciją su rezultatais, gautais naudojant pamatinį metodą,

— arba kad matavimai, atlikti lygiagrečiai su pamatiniu metodu eilėje įgaliotų stočių, parinktų pagal reikalavimus, išdėstytais 6 straipsnyje, parodo, kad egzistuoja pagrįstai stabilus santykis tarp rezultatų, gautų naudojant šį metodą, ir tų, kurie buvo gauti naudojant pamatinį metodą.

2. Nepažeisdama šios direktyvos nuostatų, valstybė narė, laukdama Tarybos sprendimo dėl Komisijos pasiūlymų, minimų šio straipsnio 4 punkte, taip pat gali naudoti ėminių ėmimo ir analizės metodus, išvardintus IV priede, bei vertes, susijusias su šiais metodais, taip pat išdėstytas IV priede, pakeičiant ribines vertes, išvardintas I priede.

3. Tačiau valstybė narė, kuri nusprendžia pasinaudoti straipsnio 2 dalies nuostatomis, siekdama patikrinti atitinkamą ribinių verčių, nustatytų IV ir I priede, griežtumą, turi daryti lygiagrečius matavimus eilėje tipinių matavimo stočių, pasirinktų pagal 6 straipsnio reikalavimus. Šių lygiagrečiųjų matavimų rezultatai, įskaitant, visų pirma, atvejus, kuriais buvo viršytos I priede nustatytos ribinės vertės, ir užrašytos koncentracijos vertės reguliariais laiko tarpais, bet ne rečiau kaip du kartus per metus siunčiami Komisijai, kad būtų įtraukti į 8 straipsnyje numatytas metines ataskaitas.

4. Po penkerių metų, bet ne vėliau kaip šešiais metais nuo 15 straipsnio 1 dalyje nurodyto 24 mėnesių termino pabaigos Komisija pateikia Tarybai ataskaitą apie lygiagrečiųjų matavimų, darytų pagal straipsnio 3 dalį, rezultatus ir, atsižvelgdama, visų pirma, į šiuos rezultatus ir į būtinumą išvengti diskriminacinių nuostatų, pateikia pasiūlymus dėl straipsnio 2 dalies ir IV priedo. Ataskaitoje, numatytoje pagal 8 straipsnį, Komisija nurodo, ar ji pasižymėjo atvejus, kuriais pakartotinai ir dideliu laipsniu buvo viršytos I priede nurodytos ribinės vertės.

5. Parinktose valstybių narių vietovėse bei bendradarbiaudama su jomis, Komisija atlieka sieros dioksido, suodžių ir suspenduotųjų dalelių ėminių ėmimo ir analizės tyrimus. Šie tyrimai skirti skatinti teršalų ėminių ėmimo ir analizės metodų suderinimą.

11 straipsnis

1. Tais atvejais, kai valstybės narės pagal 4 straipsnio 1 ir 2 dalių nuostatas nustato pasienio srityse sieros dioksido ir suspenduotųjų dalelių koncentracijas ore, visų pirma jos surengia konsultacijas. Komisija gali dalyvauti tokiose konsultacijose.

2. Tais atvejais, kai I priede pateiktos ribinės vertės arba vertės, išvardintos 4 straipsnio 1 ir 2 dalyse, kai dėl pastarųjų verčių

pagal 1 nuostatą reikia konsultuotis, yra arba gali būti viršijamos sukeltant didelę taršą, kuri atsiranda arba gali atsirasti kitoje valstybėje narėje, suinteresuotosios valstybės narės rengia konsultacijas dėl padėties ištaisymo. Komisija gali dalyvauti tokiose konsultacijose.

12 straipsnis

13 ir 14 straipsniuose išvardyti veiksmai, reikalingi šios direktyvos suderinimui su technine pažanga, apima tolesnį III priede minimų pamatinio ėminių ėmimo ir analizės metodų vystymąsi. Šis suderinimas jokių būdu nepasibaigia bet kokia tiesiogine ar netiesiogine I ir II prieduose nurodytų efektyvių koncentracijų verčių modifikacija.

13 straipsnis

1. Dėl 12 straipsnio įgyvendinimo sudaromas komitetas šiai direktyvai suderinti su mokslo ir technikos pažanga, kuris toliau tekste vadinamas „Komitetu“; jį sudaro valstybių narių atstovai bei Komisijos atstovas, kuris skiriamas Komiteto pirmininku.

2. Komitetas priima savo darbo tvarkos taisykles.

14 straipsnis

1. Remiantis šiame straipsnyje numatyta tvarka, Komitetą šaukia pirmininkas savo iniciatyva, arba valstybių narių atstovų prašymu.

2. Komisijos atstovas pateikia priemonių, kurių imsis Komitetas, planą. Komitetas, atsižvelgdamas į svarstomo klausimo svarbą, pateikia savo nuomonę apie projektą per pirmininko nustatytą laikotarpį. Sprendimai priimami 41 balsų dauguma, valstybių

narių atstovų balsai skaičiuojami pagal Sutarties 148 straipsnio 2 dalies nuostatas. Pirmininkas nebalsuoja.

3. Komisija patvirtina numatytas priemones, jeigu jos atitinka Komiteto nuomonę.

Kai numatytos priemonės neatitinka Komiteto nuomonės arba nuomonė nepareiškama, Komisija nedelsdama pateikia Tarybai pasiūlymą dėl priemonių, kurių turi būti imtasi. Taryba sprendžia kvalifikuota balsų dauguma.

Jeigu Taryba per tris mėnesius nuo tos dienos, kai klausimas buvo jai perduotas, nepriima jokie sprendimo, pasiūlytas priemones patvirtina Komisija.

15 straipsnis

1. Valstybės narės priima įstatymus ir kitus teisės aktus, kurie įsigalioję per 24 mėnesius nuo pranešimo apie šią direktyvą, įgyvendina šią direktyvą, ir apie tai nedelsdamos praneša Komisijai.

2. Valstybės narės pateikia Komisijai šios direktyvos taikymo srityje priimtų nacionalinės teisės aktų nuostatų tekstus.

16 straipsnis

Ši direktyva skirta valstybėms narėms.

Priimta Briuselyje, 1980 m. liepos 15 d.

Tarybos vardu

Pirmininkas

J. SANTER

I PRIEDAS

SIEROS DIOKSIDO IR SUSPENDUOTŲJŲ DALELIŲ RIBINĖS VERTĖS

(matuojant suodžių metodu)

A LENTELĖ

Ribinės sieros dioksido vertės ir asocijuotos suspenduotųjų dalelių (matuotų suodžių metodu ⁽¹⁾) vertės, išreikštos $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Apskaitos periodas	Ribinė sieros dioksido vertė	Asocijuota suspenduotųjų dalelių vertė
Metai	80 (metų paros vidutinių verčių medianos vertė)	> 40 (metų paros vidutinių verčių medianos vertė)
	120 (metų paros vidutinių verčių medianos vertė)	≤ 40 (metų paros vidutinių verčių medianos vertė)
Žiema (spalio 1 d. — kovo 31 d.)	130 (žiemos paros vidutinių verčių medianos vertė)	> 60 (žiemos paros vidutinių verčių medianos vertė)
	180 (žiemos paros vidutinių verčių medianos vertė)	≤ 60 (žiemos paros vidutinių verčių medianos vertė)
Metai (sudaryti iš 24 val. matavimo periodų)	250 ⁽²⁾ (visų metų paros vidutinių verčių 98 procentilis)	> 150 (visų metų paros vidutinių verčių 98 procentilis)
	350 ⁽²⁾ (visų metų paros vidutinių verčių 98 procentilis)	≤ 150 (visų metų paros vidutinių verčių 98 procentilis)

⁽¹⁾ Suodžių matavimo rezultatai, gauti OECD metodu, buvo perskaičiuoti gravimetriniais vienetais, kaip aprašyta OECD (žr. III priedą).⁽²⁾ Valstybės narės turi imtis visų tinkamų veiksmų užtikrinti, kad ši vertė nebūtų viršyta daugiau kaip tris dienas iš eilės. Be to, valstybės narės privalo stengtis užkirsti kelią visiems viršijimo atvejams bei sumažinti tokių atvejų skaičių.

B LENTELĖ
Ribinės suspenduotųjų dalelių (matuotų suodžių metodu ⁽¹⁾) vertės, išreikštos $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Apskaitos periodas	Ribinės suspenduotųjų dalelių vertės
Metai	80 (metų paros vidutinių verčių medianos vertė)
Žiema (spalio 1 d. — kovo 31 d.)	130 (žiemos paros vidutinių verčių medianos vertė)
Metai (sudaryti iš 24 val. matavimo periodų)	250 ⁽²⁾ (visų metų paros vidutinių verčių 98 procentilis)

⁽¹⁾ Suodžių matavimo rezultatai, gauti OECD metodu, buvo perskaičiuoti gravimetriniais vienetais, kaip aprašyta OECD (žr. III priedą).

⁽²⁾ Valstybės narės turi imtis visų tinkamų veiksmų užtikrinti, kad ši vertė nebūtų viršyta daugiau kaip tris dienas iš eilės. Be to, valstybės narės privalo stengtis užkirsti kelią visiems tokiems viršijimo atvejams bei sumažinti tokių atvejų skaičių.

II PRIEDAS

SIEROS DIOKSIDO IR SUSPENDUOTŲJŲ DALELIŲ ORIENTACINĖS VERTĖS

(matuotos suodžių metodu)

A LENTELĖ

Sieros dioksido orientacinės vertės, išreikštos $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Apskaitos periodas	Sieros dioksido orientacinės vertės
Metai	40-60 (paros vidutinės vertės metų aritmetinis vidurkis)
24 valandos	100-150 (paros vidutinė vertė)

B LENTELĖ

Suspenduotųjų dalelių (matuotų suodžių metodu) ⁽¹⁾ orientacinės vertės, išreikštos $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Apskaitos periodas	Orientacinės vertės suspenduotosioms dalelėms
Metai	40-60 (paros vidutinės vertės metų aritmetinis vidurkis)
24 valandos	100-150 (vidutinė paros vertė)

⁽¹⁾ Suodžių matavimo rezultatai, gauti OECD metodu, buvo perskaičiuoti gravimetriniais vienetais, kaip aprašyta OECD (žr. III priedą).

III PRIEDAS

PAMATINIAI ĖMINIŲ ĖMIMO IR ANALIZĖS METODAI, TAIKOMI ŠIOJE DIREKTYVOJE

A. SIEROS DIOKSIDAS

Pamatiniam ėminių ėmimo metodui, nustatant sieros dioksidą, yra naudojama įranga, numatyta Tarptautinio standarto ISO-4219, pirmajame leidime, 1979/09/15. Ėminių ėmimo periodas paprastai trunka 24 valandas.

Pamatinis analizės metodas — metodas, išsamiai aprašytas V priede; jis yra pagrįstas Tarptautinio standarto projektu (ISO DP-6767), pataisytu 1979 m. vasario mėn.: „Oro kokybė. Sieros dioksido masės koncentracijos aplinkos ore nustatymas. Tetrachlormerkuratas (TCM)/fuksinas“. Šis analizės metodas yra pagrįstas kolorimetrinės reakcijos su fuksinu principu.

B. SUSPENDUOTOSIOS DALELĖS

Metodas, kurį standartizavo OECD oro užterštumo matavimų metodų ir tyrimo metodikų darbo grupė (1964 m.), yra laikomas pamatiniu metodu suodžiams nustatyti ir jų kiekiui perskaičiuoti gravimetriniais vienetais.

Pirmiau minėtiems metodams, standartizuotiems ISO ir OECD, vertimų variantai, kuriuos išleido šios organizacijos, turi būti laikomi autentiškais kartu su kitais variantais, kuriuos Komisija sertifikuoja kaip juos atitinkančius.

IV PRIEDAS

SIEROS DIOKSIDO IR SUSPENDUOTŲJŲ DALELIŲ (MATUOTŲ GRAVIMETRINIŲ METODU), RIBINĖS VERTĖS, TAIKYTINOS PAGAL 10 STRAIPSNIO 2 DALĮ

A LENTELĖ

Sieros dioksido ribinės vertės, išreikštos $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Apskaitos periodas	Sieros dioksido ribinės vertės
Metai	140 (30 min. vidutinės vertės metų aritmetinis vidurkis)
Metai (sudaryti iš 30 min. matavimo periodų)	400 (visų metų 30 min. vidutinių verčių 95 procentilis)

B LENTELĖ

Suspenduotųjų dalelių (matuotų gravimetriniu metodu, aprašytu toliau ii punkte) ribinės vertės, išreikštos $\mu\text{g}/\text{m}^3$

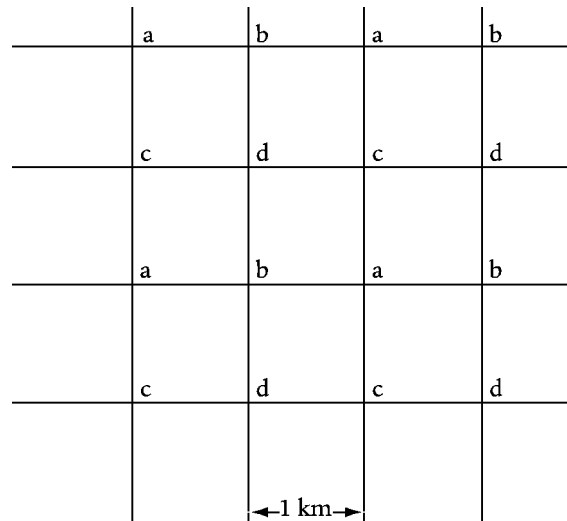
Apskaitos periodas	Orientacinės vertės suspenduotosioms dalelėms
Metai	150 (paros vidutinės vertės metų aritmetinis vidurkis)
Metai (sudaryti iš 24 val. matavimo periodų)	300 (visų metų paros vidutinių verčių 95 procentilis)

Ėminių ėmimo ir analizės metodai, taikomi pagal 10 straipsnio 2 dalį:i) **Sieros dioksido**

- *Ėminių ėmimo metodas*: naudojamos matavimo stotys, kuriose galima „atsitiktinai“ imti ėminius ir kurių tinklelis parodytas 1 paveiksle. Kiekviename tinklelio taške per metus paimama ne mažiau kaip 13 ėminių, tai darant darbo dienomis nuo 8 iki 16 val. Skirtingi ėminiai visus metus reguliariais intervalais imami nepertraukiamai 30 min., pvz., taip:

Pirmąją dieną ėminiai imami taškuose, kurie 1 paveiksle pažymėti „a“, antrąją dieną — taškuose, pažymėtuose „b“, trečiąją dieną — taškuose, pažymėtuose „c“, ketvirtąją dieną — taškuose, pažymėtuose „d“. Šie bandinių ėmimai kiekviename taške kartojami kas keturias savaites įvairiais „atsitiktinai“ pasirinktais 30 min. laikotarpiais.

- Įvertinimo periodas: vieneri metai,
- taškų skaičius: 16 kvadratiname tinkelyje,
- ėminio ėmimo trukmė: 30 min. nepertraukiamai nuo 8 iki 16 val. darbo dienomis,
- ėminių skaičius viename taške: ne mažiau kaip 13,
- suminis ėminių skaičius: ne mažiau kaip 208.



1 paveikslas

Ėminių ėmimo schema

— *Analizės metodas:* pamatinis metodas III priede. Taikoma 10 straipsnio 1 dalyje aprašyta metodika.

ii) Suspenduotųjų dalelių

— Ėminių ėmimo metodas:

1. Suspenduotosios dalelės yra surenkamos ant membraninio arba stiklo filtro.
2. Ėminių ėmimo sistemą sudaro:
 - filtras,
 - filtro laikiklis,
 - siurblys,
 - dujų srautmatis.
3. Į ėminių ėmimo sistemą neįeina frakcionavimo įtaisas.
4. Ėminių ėmimo trukmė — 24 valandos.
5. Filtras yra apsaugotas nuo tiesioginio dalelių nusėdimo sedimentacijos būdu ir nuo tiesioginio atmosferinių sąlygų poveikio.
6. Naudojamų filtrų efektyvumas dalelėms, kurių aerodinaminis skersmuo lygus $0,3 \mu\text{m}$, turi būti didesnis kaip 99 %.
7. Oro srauto greitis filtro paviršiuje yra 33-55 cm/s imtinai. Greičio mažėjimas imant ėminius neturi viršyti 5 %, jei naudojami stiklo filurai, arba 25 %, jei naudojami membraniniai filurai.
8. Per metus daromų ėminių ėmimų skaičius turi būti ne mažesnis kaip 100, tolygiai paskirstant juos per šį laikotarpį.

— *Analizės metodas:*

- a) Analizė svėrimo būdu.
 - b) 1. Membraniniai filurai turi būti kondicionuojami prieš ėminių ėmimą ir po jo, laikant juos pastovioje temperatūroje 90-100 °C dvi valandas, ir prieš svėrimą dviem valandoms įdedant į eksikatorių.
 - b) 2. Stiklo filurai turi būti kondicionuojami prieš ėminių ėmimą ir po jo, prieš svėrimą juos laikant 24 val. 20 °C temperatūroje ir esant 50 % santykinei drėgmei.

V PRIEDAS

PAMATINIS SIEROS DIOKSIDO ANALIZĖS METODAS

Oro kokybė. Sieros dioksido masės koncentracija aplinkos ore. Tetrachlormerkurato (TCM)/fuksinio metodas

1. TIKSLAS

Tarptautinio standarto projekte aprašytas spektrofotometrinis metodas, kuriuo yra nustatoma sieros dioksido masės koncentracija aplinkos ore. Standartą sudaro ėminių ėmimo ir analizės metodai.

2. TAIKYMO SRITIS

Šiame standarte aprašytais veiksmais galima nustatyti atmosferines sieros dioksido koncentracijos vertes 7–1 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ intervale.

Pastaba

Jei reikia nustatyti didesnę koncentraciją, gali būti paimamos ėminio tirpalo alikvotinės dalys arba mažesni oro ėminiai, nei apibrėžti šiame standarte. Tokiu atveju turi būti nustatytas absorbcijos efektyvumas esant tiriamoms koncentracijoms.

Sunkiųjų metalų, azoto oksidų, ozono ir redukuotųjų sieros junginių (pvz., vandenilio sulfidas ir merkaptanų) trukdžiai pašalinami arba sumažinami. Sieros rūgštis ir sulfatai netrukdo. Sieros trioksido trukdžiai nebuvo eksperimentiškai nustatyti, kadangi jis, kaip manoma, absorbuojančiame tirpale virsta sieros rūgštimi.

3. PRINCIPAS

Matuojamas oro ėminys yra leidžiamas per natrio tetrachlormerkurato tirpalą (TCM), ir esantis ore sieros dioksidas sugeriamas, susidarant dichlorsulfitmerkurato kompleksiniam junginiui.

Norint suardyti nitrito anijoną, susidarantį iš ore esančių azoto oksidų, ėminio tirpalas veikiamas sulfamino rūgštimi. Po to jis yra veikiamas formaldehido ir rūgštinti išblukinto fuksinio tirpalu, turinčiu fosforo rūgšties pH vertei $1,6 \pm 0,1$ nustatyti.

Fuksinas, formaldehidas ir disulfito anijonas reaguoja, sudarydami intensyvios spalvos fuksinio metilsulfonrūgštį, kuri veikia kaip dvispalvis indikatorius ($\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$, kai pH $1,6 \pm 0,1$).

Sieros dioksido koncentracija nustatoma pagal kalibravimo kreivę, gautą imant kalibravimo dujų mišinius (6.3.1). Atsižvelgiant į laboratorijoje turimą įrangą, tam tikrais atvejais kasdieniniams matavimams gali būti patogiu kalibravimo dujų mišinius pakeisti žinomos koncentracijos natrio disulfito tirpalais. Tačiau ši metodika turėtų būti taikoma tik atlikus tinkamą kalibravimo skvarbos įtaisų.

4. REAGENTAI

4.1. Visi reagentai turi būti analiziškai grynai (pro analysi).

Jeigu nenurodyta kitaip, nuoroda į vandenį turi reikšti distiliuotą vandenį. Vandenyje neturi būti oksidatorių ir geriau, jeigu jis yra dukart distiliuotas vien tik stikliniame aparate.

4.2. Absorbcijos tirpalas: 0,04 mol/l natrio tetrachlormerkuratas (TCM)

Vandenyje ištirpinama 10,9 g gyvsidabrio (II) chlorido, 4,7 g natrio chlorido ir 0,07 g etilendiamintetraacto rūgšties dinatrio druskos (EDTA) ir atskiedžiama iki 1 litro.

Tirpalas išlieka stabilus keletą mėnesių ir turėtų būti išpilamas, iškritus nuosėdoms.

Pastabos

1. Pridėtosios EDTA kiekis pašalina galimus sunkiųjų metalų trukdžius, jei yra ne daugiau kaip 60 µg geležies (III), 10 µg mangano (II), 10 µg chromo (III), 10 µg vario (II) ir 22 µg vanadžio (V) 10 ml absorbcijos tirpalo.
2. Tirpalas yra labai nuodingas ir su juo turi būti atitinkamai elgiamasi. Gyvsidabrio regeneravimo po analizės metodas yra pateiktas C priede. Jeigu absorbcijos skysčio patenka ant odos, būtina nedelsiant nuplauti ją vandeniu.

4.3. Vandeniio chlorido rūgštis, 1 mol/l

Atskiedžiama 86 ml koncentruotos vandenilio chlorido rūgšties, HCl ($\rho = 1,19$ g/ml) iki vieno litro.

4.4. Fuksinas, 0,2 % pradinis tirpalas

Ištirpinama 0,2 g fuksino, $C_{19}H_{17}N_3 \times HCl$, 100 ml vandenilio chlorido (4.3).

Pastaba

Fuksino, naudojamo pradiniam tirpalui ruošti, grynumas turi būti didesnis nei 95 % (žr. D priedą) ir didžiausia acto rūgšties ir natrio acetato buferinio tirpalo (0,1 mol/l) absorbcija turi būti esant 540 nm. Be to, reagento mišinio optinis tankis neturi būti didesnis kaip 0,10, kai tuščiasis ėminys yra paruošiamas 6.2 punkte nurodytu būdu.

Reagentai, neatitinkantys šių reikalavimų, turi būti išmetami arba gryninami. Gryninimas gali būti daromas juos kristalizuojant arba ekstrahuojant (žr. D priedą).

4.5. Fosforo rūgštis, 3 mol/l

205 ml koncentruotos fosforo rūgšties, H_3PO_4 ($\rho = 1,69$ g/ml) praskiedžiama vandeniu iki 1 litro.

4.6. Fuksino tirpalas

Įpilama pipete 20 ml fuksino pradinio tirpalo (4.4) ir 25 ml fosforo rūgšties (4.5) į 250 ml talpos matavimo kolbą ir skiedžiama vandeniu iki žymės.

Šis reagentas yra stabilus kelis mėnesius, jei yra laikomas tamsoje.

4.7. Formaldehidai, darbinis tirpalas

Įlašinama pipete 5 ml 40 % formaldehido tirpalo, HCHO, į 1 litro talpos matavimo kolbą ir atskiedžiama vandeniu iki žymės. Paruošiama kiekvieną dieną.

4.8. Sulfamino rūgštis, 0,6 % darbinis tirpalas

Atskiedžiama 0,6 g sulfamino rūgšties, NH_2SO_3H , 100 ml vandens. Šis tirpalas yra stabilus keletą dienų, jeigu yra saugomas nuo oro poveikio.

4.9. Natrio disulfito tirpalas. Pradinis tirpalas.

0,3 g natrio disulfito, $Na_2S_2O_3$, ištirpinama 500 ml šviežiai užvirinto ir atvėsinto distiliuoto vandens (geriau, jei dukart distiliuotas vanduo yra nudujintas). Tirpalo koncentracija atitinka 320–400 µg sieros dioksido mililitre. Tikroji koncentracija yra nustatoma pridėdant jodo perteklių į alikvotinę tirpalo dalį ir atvirkščiai titruojant su standartizuotu natrio tiosulfato tirpalu (žr. B priedą).

Tirpalas yra nestabilus.

4.10. Natrio disulfito standartinis tirpalas

Iš karto po natrio disulfito pradinio tirpalo standartizavimo (4.9), pipete įlašinama 2,0 ml tirpalo į 100 ml talpos matavimo kolbą ir atskiedžiama iki žymės natrio tetrachlormerkurato tirpalu (4.2).

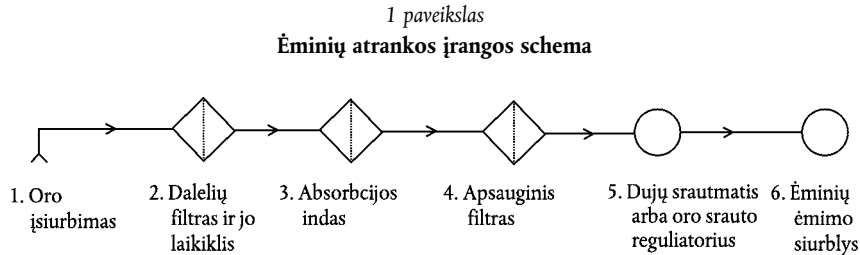
Tirpalas yra stabilus 30 dienų, jei laikomas 5 °C temperatūroje. Laikomas kambario temperatūroje, jis yra stabilus tik vieną dieną.

5. ĮRANGA

5.1. Ėminių ėmimo įranga

Įranga, skirta ėminiams paimti, yra smulkiai apibūdinta ISO/DIS 4219 „Oro kokybė. Dujinių junginių aplinkos ore nustatymas.“ Ėminių ėmimo įranga parodyta 1 paveiksle.

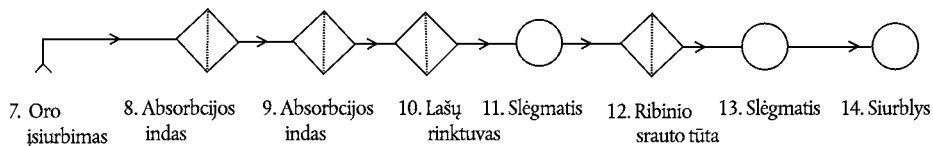
Vietoje dujų srautmačio galima naudoti adatą poodinėms injekcijoms kaip ribinio srauto tūtą pastovios



temperatūros dėžėje. Šiuo atveju siurblys turi pasiekti $p_d/p_u \leq 0,5$ pd, kur p_d ir p_u — slėgis prieš adatą ir už jos (žr. 5.5).

2 paveikslas

Įranga parodyta 2 paveiksle.



5.2. Absorbcijos indas

Tinkamo absorbcijos indo sieros dioksido sugėrimo efektyvumas turi siekti bent 95 %. Tinkamo absorbcijos indo pavyzdys yra pateiktas A priede.

Absorbcijos efektyvumas kinta atsižvelgiant į indo geometriją, dujų burbulų dydį ir jų sąlyčio su tirpalu trukmę. Tai gali būti nustatyta ėminių ėmimo sistemoje panaudojant dar vieną indą, nuosekliai jungiamą su pirmuoju, ir susiejant pirmame inde rasto sieros dioksido kiekį su suminiu sieros dioksido kiekiu abiejuose induose. Darbe naudojant nedidelių matmenų gaudyklę, kaip tai aprašyta 6.1, punkte, buvo nustatyta, kad absorbcijos efektyvumas yra geresnis kaip 98 %.

Kalibravimui naudojant sieros dioksido ir oro mišinius, kaip tai aprašyta 6.3.1 punkte, automatiškai nustatomas sistemos absorbcijos efektyvumas.

5.3. Vandenilio sulfido absorberis

Stiklo vamzdis užpildomas kvarcinio stiklo vata, impregnuota tirpalu, turinčiu 0,5 % sidabro sulfato, Ag_2SO_4 , ir 2,5 % kalio hidrosulfato, $KHSO_4$. Impregnuojama leidžiant tirpalą du kartus per vamzdį, po to išdžiovinant kvarcinio stiklo vatą azoto srovėje.

5.4. Ėminių buteliai

Tai 100 ml talpos polietileniniai buteliai, kuriuose tirpalai po absorbcijos gabenami į laboratoriją.

5.5. Manometras

Du manometrai, kurių tikslumas iki 1 000 Pa, skirti matuoti slėgius, kai vietoj dujų srautmačio naudojama ribinio srauto tūta.

5.6. Spektrofotometras arba kolorimetras

Spektrofotometras arba kolorimetras, tinkantys matuoti absorbciją 550 nm srityje. Naudojant spektrofotometrą, turėtų būti naudojamas 548 nm bangos ilgis. Jeigu naudojamas kolorimetras, filtro didžiausias praleidimo faktorius turėtų atitikti maždaug 550 nm. Naudojant aparatus, kurių spektro juostos plotis didesnis kaip 20 nm, gali atsirasti reagento tuščiojo ėminio problemų.

Matuojant optinį tankį, ėminiams ir standartiniams tirpalams reikia naudoti tas pačias kiuvetes. Jei naudojama daugiau kaip viena kiuvetė, jos turi būti spektrofotometriškai suderintos.

6. DARBO METODIKA

6.1. Ėminių ėmimas

Įpilama 10 ml TCM tirpalo (4.2) į absorbcijos indą ir patalpinama į ėminių ėmimo sistemą (1 paveikslas). Siekiant išvengti tirpalo skilimo imant ėminius, absorbcijos tirpalo indas saugomas nuo tiesioginių saulės spindulių, uždengiant jį tinkama vyniojama medžiaga, pavyzdžiui, aliuminio folija. Įsiurbimo trukmė ir srautas priklauso nuo sieros dioksido koncentracijos ore.

Naudojant mažų gabaritų gaudyklę, tūrinis srautas turi būti 0,5-1 l/min. Mažiausias įsiurbto oro tūris turi būti 25 litrai.

Norint gauti geriausias rezultatus, reikia pasirinkti tokį srautą ir ėminių ėmimo trukmę, kad sugerto sieros dioksido kiekis sudarytų 0,5-3,0 µg (0,2-1,2 µl, esant 25 °C ir 101,325 kPa) vienam absorbcijos tirpalo ml.

Jei manoma, kad ore yra vandenilio sulfido, jis turi būti pašalintas vandenilio sulfido absorberiu (5.3). Absorberis įrengiamas tarp kietųjų dalelių filtro ir absorbcijos indo.

Paėmus ėminius, nustatomas paimto oro tūris, pažymima oro temperatūra ir slėgis (7.1 pastaba). Jei iki analizės ėminys turi būti laikomas ilgiau nei 24 valandas, jis laikomas 5 °C temperatūroje.

Pastaba

Jei tirpale pradeda atsirasti nuosėdos, tai tikriausiai vyksta dėl Hg (II) reakcijos su redukuotu sieros junginiu. Nuosėdos prieš analizę filtruojamos arba šalinamos centrifugavimo būdu.

6.2. Analizė

Paėmus ėminius, jie turi būti laikomi bent 20 min, kad suskiltų patekęs ozonas. Tuomet ėminių tirpalai kiekybiškai perkeliama į 25 ml matavimo kolbą, plovimui naudojant apie 5 ml vandens.

Tuščiajam ėminiui paruošti, 10 ml nenaudoto absorbcijos tirpalo (4.2) įpilama į 25 ml matavimo kolbą, įdedami reagentai, kaip nurodyta toliau, ir išmatuojamas optinis tankis pagal distiliuotą vandenį, naudojant 10 mm kiuvetes. Ši vertė lyginama su verte, gauta tuščiajam ėminiui ruošiant kalibravimo kreivę. Didesnis kaip 10 % dviejų verčių skirtumas rodo distiliuoto vandens arba reagento užterštumą, arba pastarojo skilimą, tokiu atveju reagentus reikia ruošti iš naujo.

Į kiekvieną kolbą įpilama 1 ml sulfamino rūgšties tirpalo ir leidžiama reaguoti 10 min, kad suirtų iš azoto oksidų susidaręs nitritas. Toliau tiksliai pipete į kolbas įlašinama 2 ml formaldehido tirpalo (4.7) ir 5 ml fuksino reagento (4.6). Iki žymės skiedžiama šviežiai virintu ir atvėsintu distiliuotu vandeniu ir laikoma termostate 20 °C temperatūroje. Po 30-60 min. standartinėje kiuvetėje išmatuojamas ėminio ir tuščiojo ėminio su distiliuotu vandeniu optinis tankis.

Neleidžiama spalvotam tirpalui likti kiuvetėje, kadangi tuomet dažiklio plėvelė nusėda ant sienelių.

Pastaba

Vienos trukmės laiko intervalai tarp kiekvieno reagento pridėjimo, pvz., viena minutė, užtikrina geresnį spalvų susidarymo atkuriamumą.

Tirpalai, kurių optinis tankis yra didesnis už tirpalo, turinčio didžiausią kalibravimui naudotą koncentraciją, gali būti iki šešių kartų atskiesti reagento tuščiuoju ėminiu, norint gauti skalę atitinkantį rodmenį. Tačiau šie rodmenys tik rodo, kad jie ± 10 % tikslumu atitinka tikrąsias optinio tankio vertes.

6.3. Kalibravimas

6.3.1. Kalibravimas sieros dioksido ir oro mišiniu

Sieros dioksido ir oro mišinys yra ruošiamas pagal ISO/DIS 6349.

Norint paruošti kalibravimo kreivę, kuri yra optinio tankio ir sieros dioksido koncentracijos priklausomybės kreivė, reikia mažiausiai keturių skirtingų sieros dioksido koncentracijos verčių, paimtų intervale, kuris yra nurodytas 2 punkte.

Ėminių ėmimo ir analizės metodikos, aprašytos 6.1 ir 6.2 punktuose, taikomos kiekvienam kalibravimo dujų mišiniui. Pažymimi optinio tankio verčių ir jas atitinkančių sieros dioksido koncentracijos verčių taškai, ir pagal juos brėžiama kalibravimo kreivė.

6.3.2. Kalibravimas natrio disulfido tirpalu

Į eilę 25 ml talpos matavimo kolbų pipete įpilama po 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ir 5,0 ml natrio disulfido standartinio tirpalo (4.10). Į kiekvieną kolbą įpilamas pakankamas natrio tetrachlormerkurato tirpalo (4.2) kiekis, kad būtų gautas apie 10 ml tūris. Po to pridedama reagentų, kaip nurodyta 6.2 punkte. Matuojamas optinis tankis palyginamoje kiuvetėje naudojant distiliuotą vandenį. Norint pasiekti didesnę tikslumą, būtina naudoti pastovios temperatūros vonią. Kalibravimo ir analizės tirpalų temperatūra neturi skirtis daugiau kaip ± 1 °C.

Tirpalų optinis tankis pažymimas (kaip ordinatė) atžvilgiu sieros dioksido kiekio, apskaičiuoto mikrogramais pagal B priedą. Gaunama tiesinė priklausomybė. Jei naudojamos 10 mm kiuvetės, geriausiai taškus atitinkančios tiesės atkarpa ordinacių ašyje lygi tuščiojo ėminio (nulinio standarto) vertei 0,02 optinio tankio vienetų tikslumu. Įvertinamas kalibravimo faktorius (tiesės krypties koeficientui atvirkščias dydis). Šis kalibravimo faktorius gali būti naudojamas rezultatams apskaičiuoti, jei nebus esminių temperatūros arba pH pokyčių. Rekomenduojama paimti bent vieną kontrolinį pavyzdį matavimų eilėje, kad būtų užtikrintas šio faktoriaus patikimumas.

7. REZULTATŲ PATEIKIMAS

7.1. Apskaičiavimas

Sieros dioksido masės koncentracija yra skaičiuojama taip:

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

čia;

SO_2 = sieros dioksido masės koncentracija mikrogramais kubiniam metrui,

f = kalibravimo faktorius (žr. 6.3.2),

a_s = ėminio tirpalo optinis tankis,

a_b = tuščiojo ėminio optinis tankis,

V = paimto oro ėminio tūris kubiniais metrais.

Pastaba

Jeigu yra reikalinga sieros dioksido masės koncentracija normaliomis sąlygomis (25 °C, 1 bar), ėminiui imamo oro tūris V turi būti pakeičiamas normalias sąlygas atitinkančia tūrio verte V_R :

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

čia:

p = barometro slėgis bar,

T = ėminiui paimto oro temperatūra °C.

7.2. Aptikimo riba

Sieros dioksido aptikimo riba 10 ml TCM ėminio ėmimo tirpale yra 0,2-1,0 µg (pagrįsta dvigubu standartiniu nuokrypiu). Tai atitinka sieros dioksido masės koncentraciją 7-33 µg/m³ (0,02-0,011 ppm) 30 litrų oro ėminyje (pvz., vienos valandos ėminių ėmimas 0,5 l/min).

7.3. Preciziškumas ir tikslumas

Šio metodo, taikomo įvairioms sieros dioksido koncentracijos vėrtėms, preciziškumas ir tikslumas, esant tam tikram neapibrėžties laipsniui, dar nėra tiksliai nustatytas, be to, nėra žinomas labai įvairių ėminių ėmimo ir bandymo sistemų absoliutus surinkimo efektyvumas.

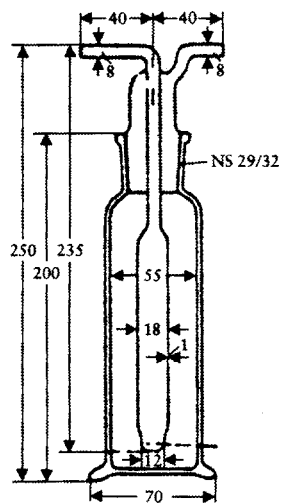
Nustatytas palyginamojo TCM metodo lygiagrečiųjų bandymų santykinis standartinis nuokrypis lygus 17 µg/m³, kai koncentracija lygi 1 000 µg/m³(1).

8. LITERATŪRA

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.

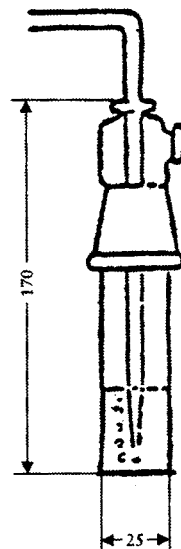
A PRIEDAS

ABSORBERIO MODELIAI



15. Muenke kolba

17. 75 ml, keturios angos, viena dugne,
kiekvienos skersmuo 1,5 Ø



16. Nedidelių gabaritų gaudyklė

B PRIEDAS

NATRIO DISULFITO PRADINIO TIRPALO STANDARTIZAVIMAS

B.1. Reagentai

B.1.1. Jodo tirpalas, 0,05 mol/l

Pradinis tirpalas

Į 250 ml cheminę stiklinę pasveriami 12,7 g jodo, I₂, pridedama 40 g kalio jodido, KI, ir 25 ml vandens. Maišoma, kol viskas ištirpsta, ir visas tirpalas kiekybiškai supilamas į vieno litro matavimo kolbą. Atskiedžiama iki žymės vandeniu.

B.1.2. Jodo darbinis tirpalas, maždaug 0,005 mol/l

50 ml jodo pradinio tirpalo (B.1.1) atskiedžiama iki 500 ml vandeniu.

B.1.3. Krakmolo indikatoriaus tirpalas, 0,2 %

0,4 g tirpaus krakmolo ir 0,002 g gyvsidabrio (II) jodido, HgI₂ (konservantas) trinama su nedideliu kiekiu vandens, pasta lėtai dedama į 200 ml verdančio vandens. Virinama, kol tirpalas pasidaro skaidrus, atvėsinama ir supilama į kolbą su šlifo kamščiu.

B.1.4. Natrio tiosulfato tirpalas, maždaug 0,1 mol/l

25 g natrio tiosulfato, Na₂S₂O₃ × 5H₂O, ištirpinama viename litre šviežiai virinto distiliuoto vandens, į tirpalą pridedama 0,1 g natrio karbonato. Tirpalas prieš standartizavimą paliekamas vieną parą stovėti.

Standartizavimui į 500 ml matavimo kolbą pasveriami 1,5 g kalio jodato, KIO₃, pirminio etalono markės, išdžiovinto 180 °C temperatūroje, ir iki žymės atskiedžiama vandeniu. Į 500 ml jodo kolbą pipete įpilama 50 ml jodido tirpalo. Pridedama 2 g kalio jodido ir 10 ml 1:10 praskiestos koncentruotos vandenilio chlorido rūgšties. Kolba užkemšama. Po penkių minučių titruojama natrio tiosulfato tirpalu iki blankiai geltonos spalvos. Įdedama 5 ml krakmolo indikatoriaus ir titravimas užbaigiamas. Natrio tiosulfato tirpalo molinė koncentracija, M, apskaičiuojama taip:

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

B.1.5. Natrio tiosulfato tirpalas, maždaug 0,01 mol/l

50,0 ml natrio tiosulfato tirpalo (B.1.4) atskiedžiama iki 500 ml vandeniu ir sumaišoma. Tirpalas yra nestabilus ir turi būti paruošiamas šviežiai tai dienai, kurią bus naudojamas, atskiedžiant natrio tiosulfato tirpalą (B.1.4).

B.2. Darbo metodika

Į 500 ml kolbą įpilama 25 ml vandens ir pipete įpilama 50 ml jodo tirpalo (B.1.2) į butelį (čia pažymėta kolba A/tuščiasis ėminys). Į antrąją 500 ml kolbą pipete įpilama 25 ml natrio disulfito pradinio tirpalo (4.9) ir pipete įlašinama 50 ml jodo tirpalo (B.1.2) (čia pažymėtą B/ėminys). Indai užkemšami ir leidžiama reaguoti penkias minutes. Naudojant biuretę su natrio tiosulfato tirpalu (B.1.5) kiekvienos kolbos turinys titruojamas iš eilės iki blankiai geltonos spalvos. Po to pridedama 5 ml krakmolo tirpalo (B.1.3) ir titravimas tęsiamas kol dingsta mėlyna spalva. Sieros dioksido koncentracijos natrio disulfito pradiniam tirpale apskaičiavimas (4.9):

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

A = natrio tiosulfato tirpalo (B.1.5) tūris, reikalingas tuščiojo ėminio titravimui, ml.

B = natrio tiosulfato tirpalo (B.1.5) tūris, reikalingas ėminio titravimui, ml.

M = natrio tiosulfato tirpalo molinė koncentracija (= 0,01).

K = sieros dioksido mikroekvivalento masė (= 32,030).

V = natrio disulfito pradinio tirpalo tūris, ml.

Sieros dioksido koncentracija disulfito standartiniame tirpale (4.10) gaunama dalinant rezultatą iš 50.

C PRIEDAS

GYVSDABRIO PAŠALINIMAS IŠ ATLIEKŲ TIRPALŲ

Šiame priede aprašytas metodas gyvsidabriui pašalinti iš atliekų tirpalų, kurie susidaro naudojant absorbcijos tirpalą (4.2).

C.1. Reagentai

- C.1.1. Natrio hidroksido tirpalas, maždaug 400 g/l NaOH.
- C.1.2. Vandenilio peroksidas H₂O₂, maždaug 30 %, techninis.
- C.1.3. Natrio sulfidas Na₂S × 9H₂O, techninis.

C.2. Metodika

Į maždaug 50 l talpos polietileno indą surenkami atliekų tirpalai, kuriuose gyvsidabrio koncentracija yra per didelė, kad juos būtų galima išpilti į kriauklę. Kai surinktas tūris pasiekia maždaug 40 l, į oru maišomą tirpalą nurodyta tvarka įpilamas neutralizavimui pakankamas natrio hidroksido tirpalo (C.1.1) tūris ir papildomai dar 400 ml. Įberiama 100 g natrio sulfido (C.1.3) ir po 10 min. lėtai įpilama 400 ml vandenilio peroksido tirpalo (C.1.2).

Mišinys paliekamas 24 h, toliau skaidrus skystis nusiurbiamas ir išpilamas. Likutis perpilamas į kitą indą.

D PRIEDAS

FUKSINO SAVYBĖS IR GRYNUMAS

D.1. Reagento grynumo testas

1 ml fuksino tirpalo (4.4) atskiedžiama distiliuotu vandeniu iki 100 ml. Į 50 ml matavimo kolbą įpilama 5 ml šio tirpalo ir 5 ml 0,1 M acto rūgšties ir natrio acetato buferinio tirpalo. Iki žymės atskiedžiama vandeniu ir sumaišoma.

Palaukiama vieną valandą ir 10 mm kiuvetėje spektrofotometru matuojamas tirpalo optinis tankis esant 540 nm.

Fuksino koncentracija skaičiuojama taip:

$$\text{Fuksino \%} = \frac{\text{optinis tankis} \times K}{100 \text{ mg}},$$

čia:

$K = 21\,300$.

Jeigu fuksino grynumas mažesnis kaip 95 %, reagentas turi būti gryninamas vienu iš būdų, aprašytų D.2 ir D.3.

D.2. Gryninimas ekstrahavimu

250 ml dalijamajame piltuve sumaišoma po 100 ml 1-butanolio ir 1 M HCl pusiausvyriniam mišiniui gauti. Į cheminę stiklinę pasveriami 0,1 g fuksino. Įpilama 50 ml pusiausvyrinio mišinio rūgšties ir paliekama stovėti kelias minutes. Į 125 ml dalijamąjį piltuvą įpilama 50 ml pusiausvyrinio mišinio 1-butanolio. Į piltuvą supilamas rūgštus tirpalas su dažikliu ir ekstrahuojamas. Violetinės spalvos priemaišos pereina į organinę fazę. Apatinė (vandeninė) fazė perpilama į kitą dalijamąjį piltuvą ir 20 ml porcijomis įpilama 1-butanolio. To dažniausiai pakanka pašalinti beveik visoms violetinėms priemaišoms, kurios daro įtaką reagento tuščiajam bandymui. Jei violetinių priemaišų vis dar atsiranda 1-butanolyje po penkių ekstrahavimų, ši dažiklio partija atmetama.

Po paskutinio ekstrahavimo vandeninė fazė filtruojama per medvilninę vatą į 50 ml matavimo kolbą ir skiedžiama 1 M HCl iki atžymos. Šis pradinis reagentas yra geltonai raudonos spalvos.

Pastaba

Tam tikruose 1-butanolio partijose yra oksidatorių, kurie vartoja sieros dioksidą. Patikrinama, kratant 200 ml 1-butanolio su 5 ml 15 % kalio jodido tirpalu. Jei alkoholinė fazė nusidažo geltona spalva, 1-butanolis dar kartą distiliuojamas esant sidabro oksidui.

D.3. Gryninimas perkristalizavimu

1 g fuksino ištirpinama 250 ml 2,5 M vandenilio chlorido rūgšties. Leidžiama tirpalui stovėti dvi valandas kambario temperatūroje. Po filtravimo fuksinas vėl nusodinamas pridendant nedidelį 2,5 M natrio hidroksido tirpalo perteklių.

Nuosėdos surenkamos ant filtruojamojo piltuvo (3 akytumo). Filtratas turi būti bespalvis. Nuosėdos plaunamos distiliuotu vandeniu natrio hidroksido pertekliui ir susidariusiam natrio chloridui pašalinti.

Nuosėdos ištirpinamos 70 ml metanolio, pašildyto iki virimo temperatūros, ir galiausiai įpilama 300 ml 80 °C vandens. Leidžiama tirpalui stovėti kambario temperatūroje. Fuksinas antrą kartą nusodinamas lėtai. Perkristalizavimo išeiga yra lygi maždaug 64 %. Fuksinas tamsėja 200–205 °C temperatūroje ir suyra esant 285 °C.

Literatūra

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