

31980L0779

30.8.1980.

EIROPAS KOPIENU OFICIĀLAIS VĒSTNESIS

L 229/30

PADOMES DIREKTĪVA**(1980. gada 15. jūlijs)****par gaisa kvalitātes robežvērtībām un sēra dioksīda un suspendēto daļiņu orientējošām vērtībām**

(80/779/EEK)

EIROPAS KOPIENU PADOME,

ņemot vērā Eiropas Ekonomikas kopienas dibināšanas līgumu un jo īpaši tā 100. un 235. pantu,

ņemot vērā Komisijas priekšlikumu,

ņemot vērā Eiropas Parlamenta atzinumu ⁽¹⁾,

ņemot vērā Ekonomikas un sociālo lietu komitejas atzinumu ⁽²⁾,

tā kā Eiropas Kopienas 1973. ⁽³⁾ un 1977. ⁽⁴⁾ gada rīcības programma attiecībā uz vidi paredz, ka prioritāte jāpiešķir pasākumiem pret sēra dioksīdu un suspendētām daļiņām, ņemto vērā to toksicitāti un pašreizējo zināšanu līmeni par to ietekmi uz cilvēku veselību un vidi;

tā kā neatbilstība starp noteikumiem, ko attiecībā uz sēra dioksīdu un suspendētām daļiņām jau piemēro vai pašlaik sagatavo dažādās dalībvalstīs, var radīt nevienādus konkurences nosacījumus un tādējādi tieši ietekmēt kopējā tirgus darbību, tiesību akti šajā jomā ir jāaskaņo, kā noteikts Līguma 100. pantā;

tā kā viens no Eiropas Ekonomikas kopienas pamatuzdevumiem ir visā Kopienā veicināt saimnieciskās darbības saskaņotu attīstību un nepārtrauktu un līdzsvarotu izaugsmi; tā kā tādi sasniegumi nav iedomājami bez pasākumiem, lai cīnītos ar piesārņojumu, uzlabotu dzīves kvalitāti un aizsargātu vidi; tā kā ir jāpamatojas uz Līguma 235. pantu, jo Līgumā nav paredzētas šajā jomā vajadzīgās pilnvaras;

tā kā, jo īpaši lai aizsargātu cilvēku veselību, šīm divām piesārņojošām vielām ir jānosaka robežvērtības, ko dalībvalstu teritorijā nedrīkst pārsniegt noteiktos laika posmos; tā kā šīm vērtībām ir jāpamatojas uz darba rezultātiem, kas sasniegti Pasaules Veselības organizācijas struktūrā attiecībā uz tām devas sakarībām ar iedarbību, kas noskaidrotas attiecībā uz sēra dioksīdu un suspendētajām daļiņām kopā;

tā kā, neraugoties uz veiktajiem pasākumiem, dažās zonās var nebūt iespējams panākt atbilstību šīm robežvērtībām; tā kā dalībvalstis tādēļ var izmantot pagaidu izņēmumus ar nosacījumu, kas tās nosūta Komisijai plānus, kā pakāpeniski uzlabot gaisa kvalitāti minētajās zonās;

tā kā jānosaka arī orientējošas vērtības, kas kalpotu par ilglaicīgiem piesardzības pasākumiem veselības un vides aizsardzībā un par atskaites punktiem īpašu režīmu izveidošanai dalībvalstu noteiktajās zonās;

tā kā pasākumiem, ko veic saskaņā ar šo direktīvu, ir jābūt ekonomiski īstenojamiem un saderīgiem ar līdzsvarotu attīstību;

tā kā ir jāizveido pienācīgs gaisa kvalitātes monitorings un jo īpaši pienācīgs robežvērtību ievērošanas monitorings; tā kā dalībvalstīm tādēļ ir jāizveido mērīšanas stacijas, lai sniegtu datus, kas ir vajadzīgi šīs direktīvas piemērošanai;

tā kā tāpēc, ka dalībvalstīs izmanto dažādas paraugu ņemšanas un analīzes metodes, ir jāatļauj ar dažiem nosacījumiem izmantot paraugu ņemšanas un mērīšanas metodes, kas nav šajā direktīvā noteiktās standartmetodes;

tā kā tādēļ, ka dažas dalībvalstis izmanto īpašas paraugu ņemšanas un analīzes metodes, ko nevar vienkārši korelēt ar standartmetodēm, direktīvā ir jānorāda atšķirīgas robežvērtības, kuras ir jāievēro, ja izmanto šādas metodes; tā kā attiecīgajām dalībvalstīm ir jāveic arī paralēli mērījumi virknēprezentatīvu staciju, kas

⁽¹⁾ OV C 83, 4.4.1977., 44. lpp.

⁽²⁾ OV C 204, 30.8.1976., 34. lpp.

⁽³⁾ OV C 112, 20.12.1973., 1. lpp.

⁽⁴⁾ OV C 139, 13.6.1977., 1. lpp.

izmanto standartmetodes papildus savām mērīšanas metodēm; tā kā Komisijai ir jāiesniedz turpmāki priekšlikumi, ņemot vērā paralēlos mērījumus un vajadzību novērst diskriminējošus noteikumus;

tā kā var būt vēlams turpmāka šajā direktīvā minēto paraugu ņemšanas un analīzes standartmetožu attīstība, ņemot vērā zinātnes un tehnikas attīstību šajā jomā; tā kā, lai atvieglotu šajā nolūkā vajadzīgo darbu veikšanu, ir jāparedz procedūra, lai izveidotu ciešu sadarbību starp dalībvalstīm un Komisiju Komitejā pielāgošanai zinātnes un tehnikas attīstībai,

IR PIEŅĒMUSI ŠO DIREKTĪVU.

1. pants

Šīs direktīvas mērķis ir noteikt robežvērtības (I pielikums) un orientējošas vērtības (II pielikums) sēra dioksīdam un suspendētām daļiņām atmosfērā un nosacījumus minēto vērtību piemērošanai, lai uzlabotu:

- cilvēku veselības aizsardzību,
- vides aizsardzību.

2. pants

1. "Robežvērtības" ir:

- sēra dioksīda un suspendēto daļiņu koncentrācijas, ko ņem vērā vienlaicīgi saskaņā ar A tabulu I pielikumā, un
- suspendēto daļiņu koncentrācijas, ko ņem vērā atsevišķi saskaņā ar B tabulu I pielikumā, un ko,

jo īpaši lai aizsargātu cilvēku veselību, nedrīkst pārsniegt visā dalībvalstu teritorijā noteiktos laika posmos un atbilstīgi nosacījumiem, kas paredzēti turpmākajos pantos.

2. "Orientējošas vērtības" ir tās sēra dioksīda un suspendēto daļiņu koncentrācijas noteiktos laika posmos, kas ir norādītas II pielikumā un ir paredzētas, lai tās izmantotu kā:

- ilglaicīgus veselības un vides aizsardzības piesardzības pasākumus,
- atskaites punktus īpašu režīmu izveidošanai dalībvalstu noteiktajās zonās.

3. pants

1. Dalībvalstis veic attiecīgus pasākumus, lai nodrošinātu, ka no 1983. gada 1. aprīļa sēra dioksīda un suspendēto daļiņu

koncentrācijas atmosfērā nav lielākas par I pielikumā norādītajām robežvērtībām, neierobežojot turpmāk minētos noteikumus.

2. Ja dalībvalsts uzskata, ka pastāv iespēja, ka, neraugoties uz veiktajiem pasākumiem, sēra dioksīda un suspendēto daļiņu koncentrācijas atmosfērā pēc 1983. gada 1. aprīļa dažās zonās var pārsniegt I pielikumā norādītās robežvērtības, tā par to informē Komisiju līdz 1982. gada 1. oktobrim.

Tā vienlaicīgi nosūta Komisijai plānus par gaisa kvalitātes pakāpenisku uzlabošanu attiecīgajās zonās. Minētajos plānos, kas sagatavoti, pamatojoties uz attiecīgo informāciju par piesārņojuma veidu, izcelsmi un attīstību, jo īpaši apraksta attiecīgās dalībvalsts veiktos vai veicamos pasākumus un īstenotās vai īstenojamās procedūras. Šiem pasākumiem un procedūrām cik vien iespējams drīz un ne vēlāk kā līdz 1993. gada 1. aprīlim ir jāsamazina sēra dioksīda un suspendēto daļiņu koncentrācijas atmosfērā šajās zonās līdz vērtībām, kas ir mazākas par I pielikumā norādītajām robežvērtībām vai vienādas ar tām.

4. pants

1. Zonās, kurās attiecīgā dalībvalsts uzskata par vajadzīgu ierobežot vai novērst paredzamo piesārņojuma ar sēra dioksīdu un suspendētām daļiņām palielinājumu, jo īpaši pilsētu un rūpniecības attīstības gaitā, dalībvalsts, ņemot par atskaites punktu II pielikumā norādītās orientējošas vērtības, var noteikt vērtības, kam jābūt zemākām par I pielikumā norādītajām robežvērtībām.

2. Tajās dalībvalsts teritorijas zonās, par kurām attiecīgā dalībvalsts uzskata, ka tām jāpiesūta īpaša vides aizsardzība, dalībvalsts nosaka vērtības, kas parasti ir mazākas par II pielikumā norādītajām orientējošām vērtībām.

3. Dalībvalstis informē Komisiju par vērtībām, termiņiem un grafikiem, ko tās noteikušas attiecībā uz 1. un 2. punktā minētajām zonām, un par attiecīgiem veiktajiem pasākumiem.

5. pants

Papildus 3. panta 1. punktā un 4. panta 1. punktā minētajiem noteikumiem dalībvalstis, lai veiktu turpmākus piesardzības pasākumus veselības un vides aizsardzībai, cenšas sasniegt II pielikumā norādītās orientējošas vērtības visur, kur izmērītās koncentrācijas ir lielākas par šīm vērtībām.

6. pants

Dalībvalstis izveido mērīšanas stacijas, kas paredzētas šīs direktīvas piemērošanai vajadzīgo datu sniegšanai, jo īpaši zonās, kur sagaidāma tuvošanās 3. panta 1. punktā minētajām robežvērtībām vai to pārsniegšana, un 3. panta 2. punktā minētajās zonās; stacijām ir jāatrodas vietās, kur piesārņojums, domājams, ir vislielākais un kur izmērītās koncentrācijas ir reprezentatīvas attiecībā uz vietējiem apstākļiem.

7. pants

1. Pēc šīs direktīvas stāšanās spēkā dalībvalstis informē Komisiju, vēlākais, sešus mēnešus pēc ikgadējā pārskata perioda beigām (31. marts) par gadījumiem, kad I pielikumā noteiktās robežvērtības ir pārsniegtas, un par reģistrētajām koncentrācijām.

2. Tās vēlākais vienu gadu pēc ikgadējā pārskata perioda beigām paziņo Komisijai arī par šādu gadījumu iemesliem un par pasākumiem, ko tās veikušas, lai izvairītos no to atkārtošanās.

3. Turklāt dalībvalstis pēc Komisijas lūguma nosūta tai informāciju par sēra dioksīda un suspendēto daļiņu koncentrācijām zonās, ko tās izraudzījušas saskaņā ar 4. panta 1. un 2. punktu.

8. pants

Komisija katru gadu publicē kopsavilkuma ziņojumu par šīs direktīvas piemērošanu.

9. pants

Saskaņā ar šo direktīvu veikto pasākumu piemērošana nedrīkst radīt ievērojamu gaisa kvalitātes pasliktināšanos, ja piesārņojuma ar sēra dioksīdu un suspendētām daļiņām līmenis šīs direktīvas īstenošanas laikā ir zems attiecībā pret I pielikumā noteiktajām robežvērtībām.

10. pants

1. Šīs direktīva piemērošanai dalībvalstis izmanto III pielikumā minētās paraugu ņemšanas un analīzes standartmetodes vai arī kādu citu paraugu ņemšanas un analīzes metodi, attiecībā uz kuru tās regulāri pierāda Komisijai:

— ka metode nodrošina apmierinošu rezultātu korelāciju ar tiem rezultātiem, kas iegūti, izmantojot standartmetodi,

— vai ka mērījumi, kas izdarīti paralēli ar standartmetodi vairākās reprezentatīvās stacijās, kuras izraudzītas saskaņā ar 6. pantā noteiktajām prasībām, liecina, ka starp rezultātiem, kas iegūti, izmantojot attiecīgo metodi, un rezultātiem, kuri iegūti ar standartmetodi, ir pietiekami stabila sakarība.

2. Neierobežojot šīs direktīvas noteikumus, līdz brīdim, kad Padome pēc 4. punktā minētā Komisijas priekšlikuma pieņem lēmumu, dalībvalsts var arī izmantot IV pielikumā noteiktās paraugu ņemšanas un analīzes metodes un ar šīm metodēm saistītās vērtības, kas arī noteiktas IV pielikumā, lai aizstātu I pielikumā norādītās robežvērtības.

3. Dalībvalstij, kas nolemj izmantot 2. punkta noteikumus, tomēr ir jāizdara paralēli mērījumi vairākās reprezentatīvās mērīšanas stacijās, kuras izraudzītas saskaņā ar 6. panta prasībām, lai pārbaudītu IV pielikumā un I pielikumā noteikto robežvērtību stingro atbilstību. Šo paralēlo mērījumu rezultātus, iekļaujot jo īpaši gadījumus, kad I pielikumā noteiktās robežvērtības ir pārsniegtas un ir reģistrētās koncentrācijas, nosūta Komisijai regulāri un vismaz divreiz gadā, lai tos iekļautu 8. pantā paredzētajā ikgadējā ziņojumā.

4. Komisija pēc pieciem gadiem, bet sešu gadu laikā pēc 15. panta 1. punktā minētā 24 mēnešu termiņa izbeigšanās iesniedz ziņojumu Padomei par to paralēlo mērījumu rezultātiem, kas izdarīti saskaņā ar 3. punktu, un, ņemot vērā jo īpaši minētos rezultātus un vajadzību izvairīties no diskriminējošiem noteikumiem, iesniedz priekšlikumus attiecībā uz 2. punktu un IV pielikumu. Ziņojumā, kas paredzēts 8. pantā, Komisija norāda, vai tā ir pamanījusi gadījumus, kad I pielikumā noteiktās robežvērtības ir bijušas ievērojamā mērā atkārtoti pārsniegtas.

5. Komisija izraudzītās vietās dalībvalstīs, sadarbojoties ar tām, veic sēra dioksīda, dūmgāzu koncentrācijas un suspendēto daļiņu paraugu ņemšanas un analīzes pētījumus. Šo pētījumu mērķis jo īpaši ir veicināt šo piesārņojošo vielu paraugu ņemšanas un analīzes metožu saskaņošanu.

11. pants

1. Ja dalībvalstis pierobežas reģionos konstatē sēra dioksīda un suspendēto daļiņu koncentrāciju vērtības atmosfērā saskaņā ar 4. panta 1. un 2. punktu, tās rīko iepriekšējas apspriedes. Komisija var apmeklēt šādas apspriedes.

2. Ja I pielikumā norādītās robežvērtības vai 4. panta 1. un 2. punktā minētās vērtības — ar nosacījumu, ka pēdējās minētās

vērtības ir apspriestas saskaņā ar 1. punktu — ir pārsniegtas vai varētu būt pārsniegtas ievērojama piesārņojuma dēļ, kura izcelsmē ir vai varētu būt citā dalībvalstī, attiecīgās dalībvalstis apsprižas, lai stāvokli labotu. Komisija var apmeklēt šādas apspriedes.

12. pants

Procedūra, kas 13. un 14. pantā noteikta šīs direktīvas pielāgošanai tehnikas attīstībai, attiecas uz III pielikumā minēto paraugu ņemšanas un analīzes standartmetožu turpmāku attīstību. Šī pielāgošana nevar tieši vai netieši mainīt I un II pielikumā noteiktās faktiskās koncentrācijas vērtības.

13. pants

1. Direktīvas 12. panta mērķiem izveido Komiteju šīs direktīvas pielāgošanai zinātnes un tehnikas attīstībai, šē turpmāk "Komiteja"; tā sastāv no dalībvalstu pārstāvjiem, un tās priekšsēdētājs ir Komisijas pārstāvis.

2. Komiteja pieņem savu reglamentu.

14. pants

1. Ja izmanto šajā pantā noteikto procedūru, priekšsēdētājs, vai nu pēc savas iniciatīvas, vai pēc dalībvalsts pārstāvja uzaicinājuma, sasauca Komitejas sēdi.

2. Komisijas pārstāvis iesniedz Komitejai veicamo pasākumu projektu. Komiteja sniedz savu atzinumu par projektu priekšsēdētāja

noteiktajā termiņā, ņemot vērā jautājuma steidzamību. Lēmumus pieņem ar 41 balsu vairākumu, un dalībvalstu balsu vērtība ir tāda, kā paredzēts Līguma 148. panta 2. punktā. Priekšsēdētājs nebalso.

3. Komisija apstiprina ierosinātos pasākumus, ja tie ir saskaņā ar komitejas atzinumu.

Ja ierosinātie pasākumi nav saskaņā ar komitejas atzinumu vai ja atzinums nav sniegts, Komisija nekavējoties iesniedz Padomei priekšlikumu par veicamiem pasākumiem. Padome pieņem lēmumu ar kvalificētu balsu vairākumu.

Ja trīs mēnešos pēc priekšlikuma iesniegšanas Padomei tā lēmumu nepieņem, ierosinātos pasākumus pieņem Komisija.

15. pants

1. Dalībvalstīs stājas spēkā normatīvie un administratīvie akti, kas vajadzīgi, lai 24 mēnešos pēc šīs direktīvas paziņošanas izpildītu tās prasības, un tās tūlīt par to informē Komisiju.

2. Dalībvalstis dara Komisijai zināmus to tiesību aktu noteikumus, ko tās pieņem jomā, uz kuru attiecas šī direktīva.

16. pants

Šī direktīva ir adresēta dalībvalstīm.

Briselē, 1980. gada 15. jūlijā

Padomes vārdā —

priekšsēdētājs

J. SANTER

I PIELIKUMS

SĒRA DIOKSĪDA UN SUSPENDĒTO DAĻIŅU ROBEŽVĒRTĪBAS

(Mērītas ar dūmgāzu koncentrācijas noteikšanas metodi)

A TABULA

Sēra dioksīda robežvērtības, kas izteiktas $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ar saistītajām suspendēto daļiņu vērtībām (mērītas ar dūmgāzu koncentrācijas noteikšanas metodi ⁽¹⁾), kas izteiktas $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Pārskata periods	Sēra dioksīda robežvērtība	Suspendēto daļiņu saistītā vērtība
Gads	80 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts gada laikā)	> 40 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts gada laikā)
	120 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts gada laikā)	≤ 40 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts gada laikā)
Ziema (no 1. oktobra līdz 31. martam)	130 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts ziemā)	> 60 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts ziemā)
	180 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts ziemā)	≤ 60 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts ziemā)
Gads (kas sastāv no 24 stundu mērījumu laika posmu vienībām)	250 ⁽²⁾ (visu dienas vidējo vērtību 98. procentile, ņemta gada laikā)	> 150 (visu dienas vidējo vērtību 98. procentile, ņemta gada laikā)
	350 ⁽²⁾ (visu dienas vidējo vērtību 98. procentile, ņemta gada laikā)	≤ 150 (visu dienas vidējo vērtību 98. procentile, ņemta gada laikā)

⁽¹⁾ Dūmgāzu koncentrācijas mērījumu rezultāti, kas iegūti ar ESAO metodi, ir pārrēķināti gravimetriskās vienībās, kā aprakstīts ESAO (sk. III pielikumu).

⁽²⁾ Dalībvalstīm ir jāveic visi attiecīgie pasākumi, lai nodrošinātu, ka šī vērtība netiek pārsniegta ilgāk nekā trīs dienas pēc kārtas. Turklāt dalībvalstīm ir jācenšas novērst un samazināt visus gadījumus, kuros šī vērtība ir pārsniegta.

B TABULA
Suspendēto daļiņu robežvērtības (mērītas ar dūmgāzu koncentrācijas noteikšanas metodi ⁽¹⁾), kas izteiktas $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Pārskata periods	Suspendēto daļiņu robežvērtība
Gads	80 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts gada laikā)
Ziema (no 1. oktobra līdz 31. martam)	130 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts ziemā)
Gads (kas sastāv no 24 stundu mērījumu laika posmu vienībām)	250 ⁽²⁾ (visu dienas vidējo vērtību 98. procentile, ņemta gada laikā)

⁽¹⁾ Dūmgāzu koncentrācijas mērījumu rezultāti, kas iegūti ar ESAO metodi, ir pārrēķināti gravimetriskās vienībās, kā aprakstīts ESAO (sk. III pielikumu).

⁽²⁾ Dalībvalstīm ir jāveic visi attiecīgie pasākumi, lai nodrošinātu, ka šī vērtība netiek pārsniegta ilgāk nekā trīs dienas pēc kārtas. Turklāt dalībvalstīm ir jācenšas novērst un samazināt visus gadījumus, kuros šī vērtība ir pārsniegta.

II PIELIKUMS

SĒRA DIOKSĪDA UN SUSPENDĒTO DAĻIŅU ORIENTĒJOŠAS VĒRTĪBAS

(mērītas ar dūmgāzu koncentrācijas noteikšanas metodi)

A TABULA

Sēra dioksīda orientējošas vērtības, kas izteiktas $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Pārskata periods	Sēra dioksīda orientējoša vērtība
Gads	40 līdz 60 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts gada laikā)
24 stundas	100 līdz 150 (dienas vidējā vērtība)

B TABULA

Suspendēto daļiņu orientējošas vērtības (mērītas ar dūmgāzu koncentrācijas noteikšanas metodi ⁽¹⁾), kas izteiktas $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Pārskata periods	Suspendēto daļiņu orientējoša vērtība
Gads	40 līdz 60 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts gada laikā)
24 stundas	100 līdz 150 (dienas vidējā vērtība)

⁽¹⁾ Dūmgāzu koncentrācijas mērījumu rezultāti, kas iegūti ar ESAO metodi, ir pārrēķināti gravimetriskās vienībās, kā aprakstīts ESAO (sk. III pielikumu).

III PIELIKUMS

PARAUGU ŅEMŠANAS UN ANALĪZES STANDARTMETODES, KAS JĀIZMANTO SAISTĪBĀ AR ŠO DIREKTĪVU

A. SĒRA DIOKSĪDS

Sēra dioksīda noteikšanai paraugu ņemšanas standartmetodē izmanto aprīkojumu, kas aprakstīts starptautiskajā standartā ISO-4219, pirmais izdevums 1979/09/15. Parauga ņemšanas laika posms parasti ir 24 stundas.

Analīzes standartmetode ir sīki aprakstīta V pielikumā; tā pamatojas uz starptautiskā standarta ISO DP-6767 projektu, kas pārskatīts 1979. gada februārī: "Gaisa kvalitāte — Sēra dioksīda masas koncentrācijas noteikšana apkārtējā gaisā — Tetrahlormerkurāts (TCM)/pararozanilīns". Šīs analīzes metodes pamatā ir kolorimetriska reakcija ar pararozanilīnu.

B. SUSPENDĒTAS DAĻIŅAS

Dūmgāzu koncentrācijas noteikšanā un to pārvēršanā gravimetriskās vienībās par standartmetodi uzskata metodi, ko standartizējusi ESAO darba grupa par gaisa piesārņojuma mērīšanas metodēm un uzraudzības tehniku (1964).

Iepriekš minētajām metodēm, ko attiecīgi standartizējusi ISO un ESAO, šo organizāciju publicētās valodu versijas uzskata par autentiskām kopā ar citām versijām, par kurām Komisija apliecina, ka tās ir iepriekš minētajām versijām atbilstošas.

IV PIELIKUMS

SĒRA DIOKSĪDA UN SUSPENDĒTO DAĻIŅU (MĒRĪTAS AR GRAVIMETRISKO METODI) ROBEŽVĒRTĪBAS, KO PIEMĒRO SAKARĀ AR 10. PANTA 2. PUNKTU

A TABULA

Sēra dioksīda robežvērtības, izteiktas $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Pārskata periods	Sēra dioksīda robežvērtība
Gads	140 30 minūšu vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts gada laikā
Gads (kas sastāv no 30 minūšu mērījumu laika posmu vienībām)	400 30 minūšu vērtību 95. procentile, ņemta gada laikā

B TABULA

Suspendēto daļiņu robežvērtības (mērītas ar gravimetrisko metodi, kas aprakstīts ii) apakšpunktā šē turpmāk), izteiktas $\mu\text{g}/\text{m}^3$

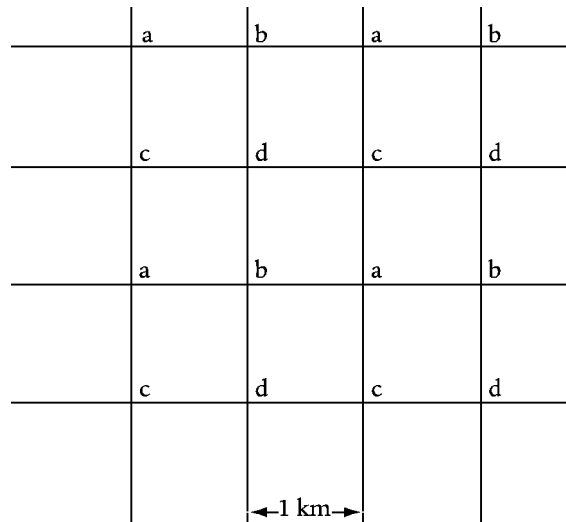
Pārskata periods	Suspendēto daļiņu robežvērtība
Gads	150 (dienas vidējo vērtību aritmētiskais vidējais, ņemts gada laikā)
Gads (kas sastāv no 24 stundu mērījumu laika posmu vienībām)	300 (visu dienas vidējo vērtību 95. procentile, ņemta gada laikā)

Paraugu ņemšanas un analīzes metodes, kas piemērojamas sakarā ar 10. panta 2. punktu, attiecas uz:i) **sēra dioksīdu**

- *Paraugu ņemšanas metode:* mērīšanas stacijas, kurās paraugus var ņemt izlases kārtā, izmanto 1. zīmējumā parādītajā koordinātu tīklā. Katrā tīkla punktā gadā ņem vismaz 13 paraugus laika posmā no plkst. astoņiem no rīta līdz četriem pēcpusdienā darbdienās. Dažādos paraugus ņem nepārtraukti 30 minūtes regulāros intervālos visu gadu, piemēram, šādi:

Pirmajā dienā paraugus ņem punktos, kas 1. attēlā atzīmēti ar "a", otrajā dienā punktos, kuri atzīmēti ar "b", trešajā dienā punktos, kas atzīmēti ar "c", ceturtajā dienā punktos, kuri atzīmēti ar "d". Paraugu ņemšanas atkārtoti katrā punktā ar četriem nedēļu intervālu dažādos 30 minūšu laika posmos, kas izraudzīti izlases kārtā,

- Novērtēšanas laika posms: viens gads,
- Punktu skaits: 16 punkti koordinātu tīklā,
- Paraugu ņemšanas ilgums: 30 minūtes nepārtraukti laika posmā no plkst. astoņiem no rīta līdz četriem pēcpusdienā darbdienās,
- Paraugu skaits katrā punktā: vismaz 13,
- Kopējais paraugu skaits: vismaz 208.



1. attēls

Paraugu ņemšanas shēma

— *Analīzes metode:* III pielikumā aprakstītā standartmetode. Piemēro 10. panta 1. punktā izklāstīto procedūru;

ii) suspendētām daļiņām

— Paraugu ņemšanas metode:

1. Suspendētās daļiņas savāc uz filtra, kas sastāv no membrānas vai no stikla šķiedras.
2. Paraugu ņemšanas sistēma sastāv no:
 - filtra,
 - filtra turētāja,
 - sūkņa,
 - tilpuma gazometra.
3. Paraugu ņemšanas sistēma neiekļauj frakcionēšanas ierīci.
4. Paraugu ņemšanas ilgums ir 24 stundas.
5. Filtrs ir aizsargāts pret tiešu daļiņu uzkrāšanos nogulsnešanās veidā un pret atmosfēras apstākļu tiešu ietekmi.
6. Izmantojamajiem filtriem jābūt ar vairāk nekā 99 % efektivitāti attiecībā uz daļiņām, kuru aerodinamiskais diametrs ir 0,3 μm.
7. Gaisa plūsmas ātrums pie filtra virsmas ir no 33 līdz 55 cm/sek., ieskaitot. Ātruma samazinājums visā parauga ņemšanas laikā nedrīkst pārsniegt 5 %, ja izmanto stiklšķiedras filtrus, vai 25 %, ja izmanto membrānfiltrus.
8. Paraugu ņemšanas skaitam gada laikā jābūt vismaz 100, vienmērīgi izdalot visā šajā laika posmā.

— *Analīzes metode:*

- a) Svāra analīze;
 - b) 1. Membrānfiltri pirms un pēc paraugu ņemšanas ir jākondicionē, turot tos divas stundas nemainīgā temperatūrā no 90 līdz 100 °C un pēc tam turot divas stundas eksikatorā pirms svēršanas;
 - b) 2. Stiklšķiedras filtri pirms un pēc paraugu ņemšanas ir jākondicionē, turot tos 24 stundas pirms svēršanas gaisā, kura temperatūra ir 20 °C un relatīvais mitrums — 50 %.

V PIELIKUMS

SĒRA DIOKSĪDA ANALĪZES STANDARTMETODE

Gaisa kvalitāte — Sēra dioksīda masas koncentrācijas noteikšana apkārtējā gaisā — Tetrahlormerkurāta (TCM)/pararozanilīna metode

1. DARBĪBAS JOMA

Šajā starptautiskā standarta projektā ir noteikta spektrofotometriskā metode sēra dioksīda masas koncentrācijas noteikšanai apkārtējā gaisā. Standartā iekļautas paraugu ņemšanas un analīzes metodes.

2. PIEMĒROŠANAS JOMA

Ar šajā standartā aprakstīto procedūru var noteikt tās sēra dioksīda koncentrācijas atmosfērā, kas ir no 7 līdz 1 150 µg/m³.

Piezīme

Ja ir jānosaka lielākas koncentrācijas, var ņemt parauga šķiduma alikvotās daļas vai mazākus gaisa paraugus, nekā noteikts šajā standartā. Tādā gadījumā ir jānosaka sistēmas absorbcijas efektivitāte attiecībā uz pētāmajiem tilpumiem un koncentrācijām.

Smago metālu, slāpekļa oksīdu, ozona un reducēto sēra savienojumu (piem., sērūdeņraža un merkaptānu) traucējošo ietekmi novērš vai iespējami samazina. Sērskābe un sulfāti netraucē. Sēra trioksīda traucējošā ietekme nav eksperimentāli apstiprināta, jo tas, visticamāk, absorbējošajā šķīdumā hidratējas līdz sērskābei.

3. PRINCIPS

Nomērītu gaisa paraugu laiž caur nātrija tetrahlormerkurāta (TCM) šķīdumu, un gaisā klātesošais sēra dioksīds absorbējas, veidojot dihlorosulfītkurkurāta kompleksu.

Parauga šķīdumu apstrādā ar sulfaminoskābes šķīdumu, lai noārdītu nitrīta anjonu, ko veido gaisā esošie slāpekļa oksīdi. Pēc tam to apstrādā ar formaldehīda šķīdumu un ar skābi atkrāsota pararozanilīna šķīdumu, kas satur fosforskābi, lai iegūtu pH 1,6 ± 0, 1.

Pararozanilīns, formaldehīds un bisulfīta anjons reaģē, veidojot intensīvi krāsotu pararozanilīna metilsulfoskābi, kas ir divu krāsu indikators ($\lambda_{\max} = 548$ nm pie pH 1,6 ± 0, 1).

Sēra dioksīda koncentrāciju iegūst no kalibrācijas grafika, ko sagatavo, pamatojoties uz kalibrācijas gāzu maisījumiem (6.3.1. punkts). Atbilstīgi laboratorijā pieejamam aprīkojumam dažos gadījumos var būt lietderīgi kalibrēšanas gāzu maisījumus periodiskās analizēs aizstāt ar zināmas koncentrācijas nātrija bisulfīta šķīdumiem. Tomēr šī procedūra jālieto tikai pēc pienācīgas kalibrēšanas ar caursūkšanās ierīci.

4. REAĢENTI

4.1. Visiem reaģentiem jābūt ar analītisku kvalitāti.

Ja minēts ūdens, tas nozīmē destilētu ūdeni, ja nav norādīts citādi. Ūdenim jābūt bez oksidējošām vielām un, vēlams, divreiz destilētam stikla destilācijas aparātā.

4.2. Absorbējošais šķīdums: 0,04 moli/l nātrija tetrahlormerkurāta (TCM).

Izšķīdina ūdenī 10,9 g dzīvsudraba(II) hlorīda, 4,7 g nātrija hlorīda un 0,07 g etilēndiamīna tetraetiķskābes dinātrija sāls (EDTA) un atšķaida līdz 1 litram.

Šķīdums ir stabils vairākus mēnešus, un tas ir jāizlej, ja izveidojas nogulsnes.

Piezīmes

1. Pievienotais EDTA daudzums novērš iespējamus smago metālu radītos traucējumus līdz 60 µg dzelzs(III), 10 µg mangana(II), 10 µg hroma(III), 10 µg vara(II) un 22 µg vanādija(V) 10 mililitros absorbējošā šķīduma.
2. Šķīdums ir ļoti indīgs un ar to atbilstīgi jārikojas. Dzīvsudraba reģenerēšanas metode pēc analīzes ir norādīta C pielikumā. Ja absorbējošo šķīdumu uzlej uz ādas, tas ir nekavējoties jānoskalo ar ūdeni.

4.3. **Sālsskābe, 1 mol/l.**

86 ml koncentrētas sālsskābes — HCl ($\rho = 1,19$ g/ml) atšķaida līdz 1 litram.

4.4. **Pararozanilīna hidrogēnhlorīda 0,2 % izejas šķīdums**

Izšķīdina 0,2 g pararozanilīna hidrogēnhlorīda $C_{19}H_{17}N_3$ HCl 100 mililitros sālsskābes (4.3. punkts).

Piezīme

Tā pararozanilīna hidrogēnhlorīda tīrībai, ko izmanto izejas šķīduma pagatavošanai, ir jābūt lielākai par 95 % (sk. D pielikumu) un etiķskābes — nātrija acetāta buferšķīdumā (0,1 mol/l) tam pie 540 nm jāuzrāda maksimālā absorbēcija. Turklāt reaģenta tukšajā mēģinājumā absorbēcija nedrīkst būt lielāka par 0,10, ja tukšais mēģinājums ir sagatavots saskaņā ar 6.2. punktā aprakstīto.

Reaģenti, kas neatbilst šīm prasībām, nav izmantojami vai ir jātīra. Tīrīt var ar kristalizāciju vai ekstrakciju (sk. D pielikumu).

4.5. **Fosforskābe, 3 mol/l.**

205 ml koncentrētas fosforskābes H_3PO_4 , ($\rho = 1,69$ g/ml) atšķaida ūdenī līdz 1 litram.

4.6. **Pararozanilīna reaģenta šķīdums**

Ar pipeti 20 ml pararozanilīna izejas šķīduma (4.4. punkts) un 25 ml fosforskābes (4.5. punkts) pārnes 250 ml mērkolbā un ar ūdeni uzpilda līdz atzīmei.

Šis reaģents ir stabils vairākus mēnešus, ja to glabā tumsā.

4.7. **Formaldehīda darba šķīdums**

Ar pipeti 5 ml 40 % formaldehīda HCHO šķīduma pārnes 1 litra mērkolbā un ar ūdeni uzpilda līdz atzīmei. Gatavo ik dienas.

4.8. **Sulfaminoskābes 0,6 % darba šķīdums**

0,6 g sulfaminoskābes NH_2SO_3H izšķīdina 100 mililitros ūdens. Šis šķīdums ir stabils dažas dienas, ja tas ir aizsargāts no gaisa.

4.9. **Nātrija bisulfīta šķīdums. Izejas šķīdums**

0,3 g nātrija metabisulfīta $Na_2S_2O_5$, izšķīdina 500 ml tikko uzvārīta un atdzesēta destilēta ūdens (vēlams divreiz destilēts ūdens, kurā nav gaisa). Šķīdums satur no 320 līdz 400 µg sēra dioksīda ekvivalentus mililitrā. Faktisko koncentrāciju nosaka, pievienojot šķīduma alikvotajai daļai joda pārākumu un attitrējot ar standartizētu nātrija tiosulfāta šķīdumu (sk. B pielikumu).

Šķīdums ir nestabils.

4.10. **Nātrija bisulfīta standartsķīdums**

Tūlīt pēc nātrija bisulfīta izejas šķīduma (4.9. punkts) standartizēšanas 2,0 ml šķīduma ar pipeti pārnes 100 ml mērkolbā un uzpilda līdz atzīmei ar nātrija tetrahlormerkurāta šķīdumu (4.2. punkts).

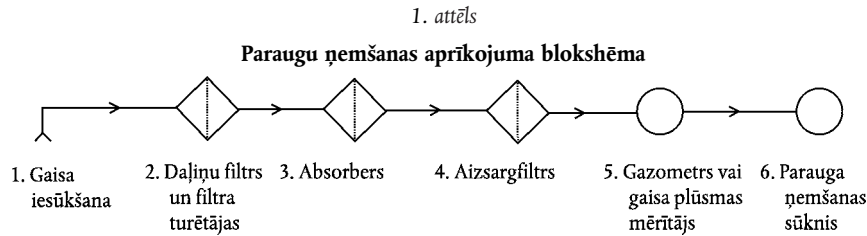
Šis šķīdums ir stabils 30 dienas, ja to glabā 5 °C temperatūrā. Glabājot istabas temperatūrā, tas ir stabils tikai vienu dienu.

5. APARATŪRA

5.1. Paraugu ņemšanas aprīkojums

Aprīkojums, kas jāizmanto paraugu ņemšanai ir norādīts ISO/DIS 4219, Gaisa kvalitāte — Gāzveida savienojumu noteikšanas apkārtējā gaisā — Paraugu ņemšanas aprīkojums, kā parādīts 1. attēlā.

Kā alternatīvu gazometram ar termostatu aprīkotajā kastē kā kritiskās plūsmas sprauslu var izmantot zemādas

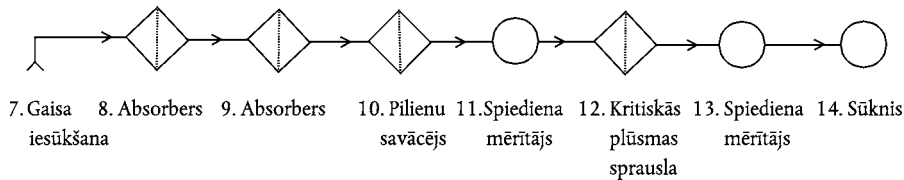


injekciju adatu. Šādā gadījumā sūknim jābūt tādām, lai tas varētu sasniegt $P_d/P_u \leq 0.5$, kur P_d un P_u ir, attiecīgi, spiediens augšpus un leļpus adatas (skat. 5.5. punktu).

2. attēls

Aprīkojums ir parādīts 2. attēlā.

5.2. Absorbēri



Sēra dioksīda absorbēcijas efektivitātei apmierinošos absorbēros ir jābūt vismaz 95 %. Piemērotu absorbēru piemēri ir doti A pielikumā.

Absorbēcijas efektivitāte mainās atkarībā no absorbēra ģeometrijas, gāzes burbuliņu lieluma un to saskares laika ar šķīdumu. Absorbēcijas efektivitāti var noteikt, aiz pirmā absorbēra paraugu ņemšanas sistēmā ievietojot otru absorbēru un attiecinot pirmajā absorbērā konstatēto sēra dioksīda daudzumu pret sēra dioksīda kopējo daudzumu abos absorbēros. Strādājot ar miniatūrām paraugu ņemšanas iekārtām 6.1. punktā aprakstītajos apstākļos, ir konstatēts, ka absorbēcijas efektivitāte ir lielāka par 98 %.

Sēra dioksīda un gaisa maisījumu lietošana kalibrēšanai, kā aprakstīts 6.3.1. punktā, automātiski nodrošina sistēmas absorbēcijas efektivitāti.

5.3. Sērūdeņraža absorbērs

Stikla caurule, kas pildīta ar kvarca vati, kura piesūcināta ar šķīdumu, kas satur 0,5 % sudraba sulfāta Ag_2SO_4 un 2,5 % kālija hidroģēnsulfāta $KHSO_4$. Piesūcināšanai šķīdumu divreiz izlaiž caur cauruli, un pēc tam kvarca vati izžāvē, sildot slāpekļa strāvē.

5.4. Paraugu pudeles

100 ml polietilēna pudeles iedarbībai pakļauto absorbēcijas šķīdumu nogādāšanai laboratorijā.

5.5. Manometrs

Divi manometri ar precizitāti līdz 1 000 Pa spiedienu mērīšanai, ja gazometra vietā lieto kritiskās plūsmas sprauslu.

5.6. Spektrofotometrs vai kolorimetrs

Spektrofotometrs vai kolorimetrs, kas piemērots absorbcijas mērīšanai pie aptuveni 550 nm. Strādājot ar spektrofotometru, jāizmanto 548 nm viļņa garums. Ja lieto kolorimetru, filtra maksimālajai caurlaidībai jābūt aptuveni 550 nm. Aparātiem, kam spektra josla ir platāka par 20 nm, var rasties tukšā mēģinājuma problēmas.

Mērot absorbciju, to pašu kivetī izmanto paraugiem un standartšķīdumiem. Ja izmanto vairāk nekā vienu kivetī, kivetēm jābūt spektrofotometriski savstarpēji pieskaņotām.

6. PROCEDŪRA

6.1. Paraugu ņemšana

10 ml TCM šķīduma (4.2. punkts) pārnes absorberā un ievieto parauga ņemšanas sistēmā (1. attēls). Lai novērstu absorbējošā šķīduma sadalīšanos, to parauga ņemšanas laikā aizsargā no tiešas saules gaismas, apsedzot absorberu ar piemērotu ietinamo materiālu, piemēram, alumīnija foliju. Sūkšanas ilgums un plūsmas ātrums ir atkarīgs no sēra dioksīda koncentrācijas gaisā.

Strādājot ar miniatūrām paraugu ņemšanas iekārtām tilpuma plūsmas ātrumam jābūt no 0,5 l/min līdz 1 l/min. Caurisūktā gaisa minimālajam tilpumam jābūt 25 litriem.

Lai iegūtu labākos rezultātus, plūsmas ātrums un paraugu ņemšanas laiks ir jāizvēlas tā, lai tiktu sasniegta absorbcija, kas ir 0,5 līdz 3,0 μg (0,2 līdz 1,2 μl 25 °C temperatūrā un 101,325 kPa spiedienā) sēra dioksīda uz ml absorbējošā šķīduma.

Ja ir domājams, ka gaiss satur sērūdeņradi, tas ir jāatdala sērūdeņraža absorberā (5.3. punkts). Sērūdeņraža absorberu novieto starp daļiņu filtru un absorberu.

Pēc parauga ņemšanas nosaka paraugam ņemtā gaisa tilpumu un atzīmē atmosfēras temperatūru un spiedienu (7.1. punkts, piezīme). Ja paraugs pirms analizēšanas ir jāglabā ilgāk par 24 stundām, to glabā 5 °C temperatūrā.

Piezīme

Ja parauga šķīdumā redzamas nogulsnes, tās, domājams, ir radušās Hg(II) reakcijā ar reducētā sēra savienojumu. Pirms analīzes nogulsnes ir jāatdala filtrējot vai centrifugējot.

6.2. Analīze

Pēc paraugu ņemšanas paraugi jāatstāj vismaz uz 20 minūtēm, lai sadalītos iekļuvušais ozons. Pēc tam parauga šķīdumu kvantitatīvi pārnes 25 ml mērkolbā, izmantojot skalošanai aptuveni 5 ml ūdens.

Sagatavo tukšo mēģinājumu, 10 ml iedarbībai nepakļauta absorbējošā šķīduma (4.2. punkts) pārnesot 25 ml mērkolbā, pievieno reaģentus, kā aprakstīts turpmāk un nolasa absorbciju pret destilētu ūdeni, izmantojot 10 mm kivetes. Salīdzina šo vērtību ar to, kas reģistrēts tukšajā mēģinājumā, gatavojot kalibrēšanas līkni. Tās atšķirības starp abām vērtībām, kas pārsniedz 10 %, norāda uz destilētā ūdens vai reaģentu piesārņojumu vai uz reaģentu sadalīšanos, un šādā gadījumā ir jāpagatavo jauni reaģenti.

Katrā mērkolbā pievieno 1 ml sulfaminoskābes šķīduma (4.8. punkts) un ļauj reaģēt 10 minūtes, lai sadalītos nitrīts no slāpekļa oksīdiem. Pēc tam ar pipeti precīzi pārnes mērkolbās 2 ml formaldehīda šķīduma (4.7. punkts) un 5 ml pararozanilīna reaģenta (4.6. punkts). Uzpilda līdz atzīmei ar tikko uzvārtu un atdzesētu destilētu ūdeni un glabā termostātā 20 °C temperatūrā. Pēc 30 līdz 60 minūtēm izmēra parauga un tukšā mēģinājuma absorbciju pret destilētu ūdeni salīdzināšanas kivetē.

Krāsaino šķīdumu neatstāj kivetē, lai uz sienām nenogulsnētos krāsvielas plēvīte.

Piezīme

Fiksēti laika posmi starp katra reaģenta pievienošanas laikiem, piem., viena minūte nodrošina labāku krāsas izveidošanās atkārtojamību.

Šķīdumus, kuru absorbcija pārsniedz kalibrēšanā izmantotās lielākās koncentrācijas atbilstīgo absorbciju, var atšķaidīt līdz seškārtīgam atšķaidījumam ar tukšo reaģentu, lai iegūtu nolasījumu skalas robežās. Šis nolasījums tomēr ir tikai orientējošs ± 10 % robežās no istā absorbcijas vērtības.

6.3. Kalibrēšana

6.3.1. Kalibrēšana ar sēra dioksīda un gaisa maisījumu

Sēra dioksīda un gaisa maisījumus pagatavo saskaņā ar ISO/DIS 6349.

Lai sagatavotu kalibrēšanas grafiku, kas ir absorbcijas diagramma pret sēra dioksīda koncentrāciju, ir vajadzīgi vismaz četri dažādi sēra dioksīda koncentrācijas līmeņi 2. punktā norādītajā diapazonā.

Katram kalibrēšanas gāzu maisījumam piemēro parauga ņemšanas procedūru un analītisko procedūru, kas attiecīgi aprakstīta 6.1. un 6.2. punktā. Absorbcijas vērtības atzīmē pret attiecīgajām sēra dioksīda koncentrācijām un sagatavo kalibrēšanas grafiku.

6.3.2. Kalibrēšana ar nātrija bisulfīta šķīdumu

Graduētus nātrija bisulfīta standartšķīduma (4.10. punkts) daudzumus — 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 un 5,0 ml — ar pipeti pārnes vairākās 25 ml mērkolbās. Katrā kolbā pievieno pietiekamu nātrija tetrahlormerkūrāta šķīduma (4.2. punkts) daudzumu, lai tilpums būtu aptuveni 10 ml. Pēc tam pievieno reaģentus, kā aprakstīts 6.2. punktā lzmēra absorbciju ar destilēto ūdeni salīdzināšanas kivetē. Lai precizitāte būtu lielāka, ir jāizmanto termostatiska vanna. Kalibrēšanas temperatūra nedrīkst atšķirties no analīzes temperatūras vairāk nekā par ± 1 °C.

Šķīdumu absorbcijas atzīmē (uz ordinātu ass) pret sēra dioksīda mikrogramiem, kas aprēķināti saskaņā ar B pielikumu. Iegūst lineāru sakarību. Taisnes, kas vislabāk atbilst punktiem, krustošanās vieta ar vertikālo asi parasti ir 0,02 absorbcijas vienību robežās no tukšā mēģinājuma (nulle standarta) nolāšjuma, ja izmanto 10 mm kivetes. Novērtē kalibrēšanas koeficientu (taisnes slīpuma apgriezto lielumu). Šo kalibrēšanas koeficientu var izmantot rezultātu aprēķinā ar noteikumu, ka nav krasu temperatūras vai pH līmeņa izmaiņu. Lai nodrošinātu šā koeficienta ticamību, ir ieteicams ņemt vismaz vienu kontrolparaugu uz noteikšanu rindu.

7. REZULTĀTU IZTEIKŠANA

7.1. Aprēķināšana

Sēra dioksīda masas koncentrāciju aprēķina šādi:

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

kur

SO_2 = ir sēra dioksīda masas koncentrācija mikrogramos kubikmetrā,

f = ir kalibrēšanas koeficients (sk. 6.3.2. punkts),

a_s = ir parauga šķīduma absorbcija,

a_b = ir tukšā parauga absorbcija,

V = ir paraugā ņemtā gaisa tilpums kubikmetros.

Piezīme

Ja ir vajadzīga sēra dioksīda masas koncentrācija bāzes apstākļos (25 °C, 1 bārs), tad paraugā ņemtā gaisa tilpums V ir jāaiizstāj ar attiecīgo tilpuma lielumu bāzes apstākļos V_R :

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

kur

p = ir barometriskais spiediens bāros

T = ir gaisa parauga temperatūra °C.

7.2. Noteikšanas robeža

Sēra dioksīda noteikšanas robeža 10 ml TCM parauga šķīduma ir no 0,2 līdz 1,0 µg (pamatojoties uz divkārtu standartnovirzi). Tas atbilst sēra dioksīda masas koncentrācijai no 7 līdz 33 µg/m³ (0,02 — 0,011 ppm) 30 litru gaisa paraugā (piem., vienu stundu ilga parauga ņemšana — 0,5 l/min).

7.3. Precizitāte un ticamība

Metodes precizitāte un ticamība vēl nav droši noteikta dažādām sēra dioksīda koncentrācijām, kā arī nav arī zināma ļoti dažādo iespējamo paraugu ņemšanas un testēšanas sistēmu absolūtā savākšanas efektivitāte.

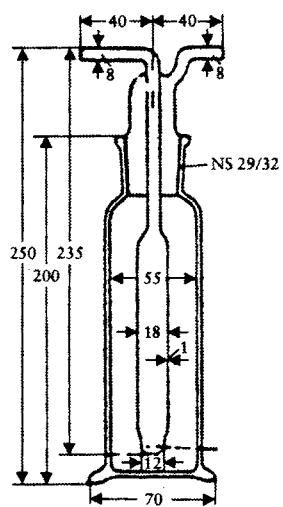
Ir konstatēts, ka 1 000 µg/m³ koncentrācijā salīdzināmas TCM metodes relatīvā standartnovirze atkārtojamībai ir 17 µg/m³.

8. LITERATŪRA

(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.

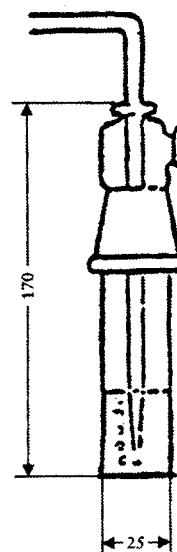
A PIELIKUMS

ABSORBERU PARAUGI



Minkes pudele

75 ml, ar četriem caurumiem,
viens apakšā, 1,5 Ø katrs



Miniatūra paraugu ņemšanas iekārta

B PIELIKUMS

NĀTRIJA BISULFĪTA IZEJAS ŠĶĪDUMA (4.9. PUNKTS) STANDARTIZĀCIJA

B.1. Reaģenti.

B.1.1. Joda šķīdums, 0,05 moli/l

Izejas šķīdums

Nosver 12,7 g joda I₂ 250 ml vārglāzē, pievieno 40 g kālija jodīda KI un 25 ml ūdens. Maisa līdz viss izšķīdis un šķīdumu kvantitatīvi pārnes 1 litra mērkolbā. Uzpilda līdz atzīmei ar ūdeni.

B.1.2. Joda darba šķīdums, aptuveni 0,005 mol/l

Atšķaida 50 ml joda izejas šķīduma (B.1.1. punkts) ar ūdeni līdz 500 ml.

B.1.3. Cietes indikatora šķīdums, 0,2 %

Saberž 0,4 g šķīstošās cietes un 0,002 g dzīvsudraba(II) jodīda HgI₂ (konservants) ar nelielu daudzumu ūdens un pastu lēni pievieno 200 ml verdoša ūdens. Turpina vārīt, līdz šķīdums ir dzidrs, atdesē un pārnes pudelē ar stikla aizbāzni.

B.1.4. Nātrija tiosulfāta šķīdums, aptuveni 0,1 mol/l

Izšķīdina 25 g nātrija tiosulfāta Na₂S₂O₃ · 5 H₂O 1 litrā tikko uzvārīta un destilēta ūdens, un šķīdumam pievieno 0,1 g nātrija karbonāta. Pirms standartizēšanas šķīdumu atstāj uz vienu dienu nostāvēties.

Lai standartizētu nosver 1,5 g primārās tīrības pakāpes kālija jodāta KIO₃, kas žāvēts 180 °C temperatūrā 500 ml mērkolbā, izšķīdina un uzpilda ar ūdeni līdz atzīmei. 500 ml joda kolbā ar pipeti pārnes 50 ml jodāta šķīduma. Pievieno 2 g kālija jodīda un 10 ml koncentrētas sālsskābes, kas atšķaidīta attiecībā 1: 10. Kolbu noslēdz ar aizbāzni. Pēc piecām minūtēm titrē ar nātrija tiosulfāta šķīdumu līdz bāli dzeltenai krāsai. Pievieno 5 ml cietes indikatora un pabeidz titrēšanu. Nātrija tiosulfāta šķīduma molaritāti M aprēķina šādi:

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

B.1.5. Nātrija tiosulfāta šķīdums, aptuveni 0,01 mol/l

Atšķaida 50,0 ml nātrija tiosulfāta šķīduma (B.1.4. punkts) ar ūdeni līdz 500 ml un samaisa. Šķīdums nav stabils un tas dienā, kad to lieto, jāsatavos svaigs, atšķaidot standartizēto nātrija tiosulfāta šķīdumu (B.1.4. punkts).

B.2. Procedūra

Pievieno 25 ml ūdens 500 ml kolbā un ievada ar pipeti 50 ml joda šķīduma (B.1.2. punkts) kolbā (šeit apzīmēta kā A kolba/tukšais mēģinājums). Ievada ar pipeti 25 ml nātrija bisulfīta izejas šķīduma (4.9. punkts) otrā 500 ml kolbā un ievada ar pipeti 50 ml joda šķīduma (B.1.2. punkts) šajā kolbā (šeit apzīmēta kā B kolba/paraugs). Kolbas noslēdz ar aizbāzni un piecas minūtes ļauj reaģēt. No bīretes, kurā ir nātrija tiosulfāta šķīdums (B.1.5. punkts) pēc kārtas titrē katru kolbu līdz bāli dzeltenai krāsai. Pēc tam pievieno 5 ml cietes šķīduma (B.1.3. punkts) un turpina titrēt, kamēr izzūd zilais krāsojums. Aprēķina sēra dioksīda koncentrāciju nātrija bisulfīta izejas šķīdumā (4.9. punkts):

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

A = ir nātrija tiosulfāta šķīduma (B.1.5. punkts) tilpums mililitros, kas vajadzīgs tukšā mēģinājuma titrēšanai.

B = ir nātrija tiosulfāta šķīduma (B.1.5. punkts) tilpums mililitros, kas vajadzīgs parauga titrēšanai.

M = ir nātrija tiosulfāta šķīduma molaritāte (= 0,01).

K = ir sēra dioksīda precīzs ekvivalentsvars = 32,030.

V = ir izmantotais nātrija bisulfīta izejas šķīdums mililitros.

Sēra dioksīda koncentrāciju bisulfīta standartšķīdumā (4.10. punkts) aprēķina, dalot rezultātu ar 50.

C PIELIKUMS

DZĪVSUDRABA ATDALĪŠANA NO ATLIKUŠAJIEM ŠĶĪDUMIEM

Šajā pielikumā aprakstīta metode dzīvsudraba atdalīšanai no atlikušajiem šķīdumiem, kas radušies, lietojot absorbējošo šķīdumu (4.2. punkts).

C.1. **Reaģenti**

- C.1.1. Nātrija hidroksīda šķīdums, aptuveni 400 g NaOH litrā
- C.1.2. Tehniskais ūdeņraža peroksīds H_2O_2 , aptuveni 30 %.
- C.1.3. Tehniskais nātrija sulfīds $Na_2S \cdot 9H_2O$

C.2. **Procedūra**

Polietilēna traukā ar aptuveni 50 l tilpumu savāc atlikušos šķīdumus, kuru dzīvsudraba saturs ir pārāk liels, lai tos izlietu kanalizācijā. Kad savāktais tilpums sasniedzis aptuveni 40 litrus, maisot ar gaisa burbuļošanu caur šķīdumu, pievieno nātrija hidroksīda šķīduma (C.1.1. punkts) tilpumu, kas ir pietiekams neitralizācijai, un pēc tam pievieno vēl 400 ml. Pievieno 100 g nātrija sulfīda (C.1.3. punkts) un pēc 10 minūtēm lēni pievieno 400 ml ūdeņraža peroksīda šķīduma (C.1.2. punkts).

Atstāj maisījumu uz 24 stundām un pēc tam nosūc un dzidro šķīdumu izlej. Atlikumu pārnes citā traukā.

D PIELIKUMS

PARAROZANILĪNA HIDROGĒNHĻORĪDA ĪPAŠĪBAS UN TĪRĪŠANA

D.1. Reāģenta tīrības tests

Atšķaida 1 ml PRA šķīduma (4.4. punkts) ar destilētu ūdeni līdz 100 ml. Pārnes 5 ml šķīduma 50 ml mērkolbā un pievieno 5 ml 0,1 M etiķskābes-nātrija acetāta buferšķīduma. Atšķaida ar ūdeni līdz atzīmei un sajauc.

Gaida vienu stundu un pēc tam spektrofotometrā izmēra šķīduma absorbciju pie 540 nm 10 mm kivetē.

Pararozanilīna (PRA) koncentrāciju aprēķina šādi:

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

kur

K = 21 300.

Ja pararozanilīna tīrība ir mazāka par 95 %, reāģents ir jātīra ar vienu no procedūrām, kas aprakstītas D.2. un D.3. punktā

D.2. Tīršana ar ekstrahēšanu

250 ml atdalāmajā piltuvē ļauj līdzsvaroties 100 ml 1-butilspirta un 100 ml 1 M HCl. Vārglāzē nosver 0,1 g pararozanilīna hidrogēnhlorīda (PRA). Pievieno 50 ml līdzsvarotās skābes un atstāj uz dažām minūtēm. Pievieno 125 ml atdalāmajā piltuvē 50 ml līdzsvarotā 1-butilspirta. Skābes šķīdumu, kas satur krāsvielu, pārnes atdalāmajā piltuvē un ekstrahē. Violetais piemaisījums pāries organiskajā fāzē. Apakšējo (ūdens) fāzi pārnes citā atdalāmajā piltuvē un pievieno 20 ml porcijas 1-butilspirta. Tas parasti ir pietiekami, lai atdalītu gandrīz visu violeto piemaisījumu, kas veicina tukšo mēģinājumu. Ja violetais piemaisījums tomēr parādās 1-butilspirta fāzē pēc piecām ekstrahēšanām, šī krāsvielas partija ir izmetama.

Pēc pēdējās ekstrahēšanas ūdens fāzi caur kokvilnas tamponu filtrē 50 ml mērkolbā un uzpilda līdz atzīmei ar 1 M HCl. Šis izejas reāģents būs dzeltenīgi sarkans.

Piezīme

Dažas 1-butilspirta partijas satur oksidējošas vielas, kas rada sēra dioksīda pieprasījumu. To pārbauda, kratot 20 ml 1-butilspirta ar 5 ml 15 % kālija jodīda šķīduma. Ja spirta fāzē parādās dzeltena krāsa, 1-butilspirtu vēlreiz pārdestilē no sudraba oksīda.

D.3. Tīršana pārkristalizējot

Izšķīdina 1 g pararozanilīna hidrogēnhlorīda 250 mililitros 2,5 M sāļsskābes. Atstāj šķīdumu uz divām stundām istabas temperatūrā. Pēc filtrēšanas pararozanilīnu izgulsnē no jauna, pievienojot nelielu 2,5 M nātrija hidroksīda šķīduma pārākumu.

Nogulsnes savāc uz stikla filtra (porainība 3). Filtrātām jābūt bezkrāsainām. Nogulsnes mazgā ar destilētu ūdeni, lai atdalītu nātrija hidroksīda pārākumu un radušos nātrija hlorīdu.

Nogulsnes izšķīdina 70 ml metilspirta, kas uzkaršē līdz vārīšanās temperatūrai, un beidzot pievieno 300 ml 80 °C silta ūdens. Atstāj šķīdumu stāvēt istabas temperatūrā. Pararozanilīns lēni izgulsnējas no jauna. Pārkristalizēšanas iznākums ir aptuveni 64 %. Pararozanilīns kļūst tumšs no 200 līdz 205 °C temperatūrā un sadalās 285 °C temperatūrā.

Literatūra

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