# RICHTLIJN VAN DE RAAD

## van 15 juli 1980

## betreffende grenswaarden en richtwaarden van de luchtkwaliteit voor zwaveldioxyde en zwevende deeltjes

(80/779/EEG)

DE RAAD VAN DE EUROPESE GEMEENSCHAPPEN,

Gelet op het Verdrag tot oprichting van de Europese Economische Gemeenschap, inzonderheid op de artikelen 100 en 235,

Gezien het voorstel van de Commissie,

Gezien het advies van het Europese Parlement (1),

Gezien het advies van het Economisch en Sociaal Comité (2),

Overwegende dat krachtens de actieprogramma's van de Europese Gemeenschappen inzake het milieu van 1973 (3) en 1977 (4) bij voorrang maatregelen tegen zwaveldioxyde en zwevende deeltjes moeten worden getroffen wegens hun toxiciteit en gezien de stand van de kennis ten aanzien van hun effecten op de gezondheid van de mens en op het milieu;

Overwegende dat verschillen in de bepalingen die in de diverse Lid-Staten met betrekking tot zwaveldioxyde en zwevende deeltjes in de lucht reeds van toepassing zijn of worden opgesteld, tot ongelijke concurrentievoorwaarden kunnen leiden en zodoende rechtstreeks van invloed kunnen zijn op de werking van de gemeenschappelijke markt; dat derhalve moet worden overgegaan tot het nader tot elkaar brengen van de wettelijke bepalingen als bedoeld in artikel 100 van het Verdrag;

Overwegende dat een van de voornaamste taken van de Europese Economische Gemeenschap is het bevorderen van een harmonische ontwikkeling van de economische activiteit binnen de gehele Gemeenschap alsmede van een gestadige en evenwichtige expansie, hetgeen ondenkbaar is zonder bestrijding van verontreinigingen en hinder of zonder verbetering van de kwaliteit van het bestaan en de bescherming van het milieu; dat, aangezien het Verdrag niet in de daartoe vereiste bevoegdheden voorziet, een beroep moet worden gedaan op artikel 235 van het Verdrag;

Overwegende dat, ter bescherming van met name de gezondheid van de mens, voor deze twee verontreinigende stoffen grenswaarden moeten worden vastgesteld die op het grondgebied van de Lid-Staten gedurende bepaalde periodes niet mogen worden overschreden en dat deze waarden gebaseerd zijn op de resultaten van de werkzaamheden in het kader van de WGO, met name op de relatie doses/effecten voor zwaveldioxyde en zwevende deeltjes te zamen genomen;

Overwegende dat deze grenswaarden, ondanks de genomen maatregelen, mogelijk niet kunnen worden nageleefd in bepaalde zones, weshalve de Lid-Staten in aanmerking moeten kunnen komen voor in de tijd beperkte afwijkingen, mits zij aan de Commissie plannen voorleggen die gericht zijn op de geleidelijke verbetering van de luchtkwalteit in die zones;

Overwegende dat ook richtwaarden moeten worden vastgesteld die moeten dienen ter preventie op lange termijn op het gebied van gezondheid en milieubescherming en als referentiepunten voor de invoering van specifieke regimes binnen door de Lid-Staten vastgestelde zones;

Overwegende dat de maatregelen die uit hoofde van deze richtlijn worden genomen economisch haalbaar moeten zijn en verenigbaar met een evenwichtige ontwikkeling;

Overwegende dat de Lid-Staten voor passend toezicht op de luchtkwaliteit en met name op de naleving van de grenswaarden meetstations dienen te installeren die de nodige gegevens voor de toepassing van deze richtlijn moeten verschaffen;

Overwegende dat het, wegens het bestaan van verschillende methoden voor monsternemingen en analyses in de Lid-Staten, in bepaalde omstandigheden mogelijk moet zijn andere methoden voor monsternemingen en analyses te gebruiken dan de referentiemethoden die in de richtlijn zijn voorgeschreven;

Overwegende dat sommige Lid-Staten bijzondere methoden voor monsternemingen en analyses gebruiken die niet gemakkelijk in correlatie kunnen worden gebracht met de referentiemethoden; dat het derhalve noodzakelijk is dat in de richtlijn verschillende grenswaarden worden gespecificeerd, die moeten worden nageleefd wanneer die methoden worden gebruikt; dat de betrokken Lid-Staten in een reeks representatieve

(1) PB nr. C 83 van 4. 4. 1977, blz. 44.
(2) PB nr. C 204 van 30. 8. 1976, blz. 34.
(3) PB nr. C 112 van 20. 12. 1973, blz. 1.
(4) PB nr. C 139 van 13. 6. 1977, blz. 1.

stations ook parallelle metingen moeten verrichten waarbij gebruik gemaakt wordt van de referentiemethoden naast hun eigen meetmethoden; dat de Commissie nieuwe voorstellen dient voor te leggen in het licht van deze parallelle metingen en van de noodzaak discriminerende bepalingen te vermijden;

Overwegende dat de verdere ontwikkeling van referentiemethoden voor monsterneming en analyse uit deze richtlijn in het licht van de technische en wetenschappelijke vooruitgang ter zake wenselijk kan zijn; dat om de uitvoering van de daartoe noodzakelijke werkzaamheden te vergemakkelijken een procedure moet worden ingesteld voor de totstandbrenging van een nauwe samenwerking tussen de Lid-Staten en de Commissie in het Comité voor de aanpassing aan de vooruitgang van wetenschap en techniek,

HEEFT DE VOLGENDE RICHTLIJN VASTGESTELD:

*Artikel 1*

Deze richtlijn heeft ten doel grenswaarden (bijlage I) en richtwaarden (bijlage II) voor zwaveldioxyde en zwevende deeltjes in de lucht, alsmede de daarvoor geldende toepassingsvoorwaarden vast te stellen ter verbetering van:

— de bescherming van de gezondheid van de mens;

— de bescherming van het milieu.

*Artikel 2*

1. Onder grenswaarden worden verstaan :

— de overeenkomstig tabel A van bijlage I te zamen genomen concentraties van zwaveldioxyde en zwevende deeltjes, alsmede

— de overeenkomstig tabel B van bijlage I afzonderlijk genomen concentraties van zwevende deeltjes,

die op het gehele grondgebied van de Lid-Staten gedurende bepaalde periodes onder de voorwaarden van de volgende artikelen niet mogen worden overschreden ter bescherming van met name de gezondheid van de mens.

2. Onder richtwaarden worden verstaan de gedurende bepaalde perioden in aanmerking genomen concentraties van zwaveldioxyde en zwevende deeltjes, als vermeld in bijlage II, die moeten dienen:

— ter preventie op lange termijn op het gebied van gezondheid en milieubescherming;

— als referentiepunten voor de invoering van specifieke regimes binnen door de Lid-Staten vastgestelde zones.

*Artikel 3*

1. De Lid-Staten nemen de nodige maatregelen opdat met ingang van 1 april 1983 de concentraties van zwaveldioxyde en zwevende deeltjes in de lucht niet meer bedragen dan de grenswaarden van bijlage I, onverminderd de hierna volgende bepalingen.

2. Wanneer een Lid-Staat van mening is dat de concentraties van zwaveldioxyde en zwevende deeltjes in de lucht, ondanks de genomen maatregelen, na 1 april 1983 in bepaalde zones de in bijlage I opgenomen grenswaarden dreigen te overschrijden, stelt hij de Commissie hiervan voor 1 oktober 1982 in kennis.

Tegelijkertijd stelt hij de Commissie in kennis van de plannen gericht op de geleidelijke verbetering van de kwaliteit van de lucht in die zones. In deze plannen, die zijn opgesteld aan de hand van ter zake dienende gegevens over aard, oorsprong en ontwikkeling van de verontreiniging, worden in het bijzonder de maatregelen beschreven die zijn of zullen worden genomen, alsmede de procedures die zijn of zullen worden toegepast door de Lid-Staat. Deze maatregelen en procedures moeten bewerkstelligen dat de concentraties van zwaveldioxyde en zwevende deeltjes in de lucht binnen die zones zo spoedig mogelijk en uiterlijk vóór 1 april 1993 dalen onder of gelijk worden aan de in bijlage I opgenomen grenswaarden.

*Artikel 4*

1. Voor de zones waar de te verwachten toeneming van de verontreiniging door zwaveldioxyde en zwevende deeltjes ten gevolge van met name stedelijke of industriële ontwikkelingen naar de mening van de betrokken Lid-Staat moet worden beperkt of voorkomen, stelt de Lid-Staat, uitgaande van de richtwaarden in bijlage II als referentiepunt, waarden vast die lager moeten zijn dan de grenswaarden van bijlage I.

2. Voor de zones van zijn grondgebied die naar de mening van de betrokken Lid-Staat vanuit milieu-oogpunt bijzonder moeten beschermd, stelt de Lid-Staat waarden vast die doorgaans lager zijn dan de richtwaarden van bijlage II.

3. De Lid-Staten stellen de Commissie in kennis van de waarden, de termijnen en tijdschema's die zij voor de in de leden 1 en 2 bedoelde zones hebben vastgesteld, alsmede van de eventuele passende maatregelen die zij hebben genomen.

*Artikel 5*

Behalve dat zij voldoen aan het bepaalde in artikel 3, lid 1, en artikel 4, lid 1, trachten de Lid-Staten vanuit een streven naar nadere voorzorg ten aanzien van de bescherming van de gezondheid en het milieu, de richtwaarden van bijlage II te benaderen daar waar de gemeten concentraties hoger dan die waarden zijn.

*Artikel 6*

De Lid-Staten richten meetstations op die de nodige gegevens moeten verschaffen voor de toepassing van deze richtlijn, met name in de zones waarin de in artikel 3, lid 1, bedoelde grenswaarden kunnen worden benaderd of overschreden, alsmede in de in artikel 3, lid 2, bedoelde zones; de stations moeten worden gevestigd op plaatsen waar de verontreiniging wordt verondersteld het sterkst te zijn en waar de gemeten concentraties representatief zijn voor de plaatselijke omstandigheden.

*Artikel 7*

1. Met ingang van de inwerkingtreding van deze richtlijn stellen de Lid-Staten de Commissie uiterlijk zes maanden na het einde (vastgesteld op 31 maart) van de jaarlijkse referentieperiode in kennis van de gevallen waarin de in bijlage I van deze richtlijn vermelde grenswaarden zijn overschreden alsmede van de gemeten concentraties.

2. Tevens stellen zij de Commissie uiterlijk één jaar na het einde van de jaarlijkse referentieperiode in kennis van de redenen van die overschrijdingen alsmede van de maatregelen die zij hebben getroffen om herhaling te voorkomen.

3. Bovendien stellen de Lid-Staten de Commissie op haar verzoek in kennis van gegevens over de concentraties van zwaveldioxyde en zwevende deeltjes in zones die zij hebben aangewezen krachtens artikel 4, leden 1 en 2.

*Artikel 8*

De Commissie publiceert jaarlijks een samenvattend verslag over de toepassing van deze richtlijn.

*Artikel 9*

De toepassing van de maatregelen die krachtens deze richtlijn worden genomen mag er niet toe leiden dat daar waar bij het van toepassing worden van deze richtlijn de verontreiniging door zwaveldioxyde en zwevende deeltjes gering is ten opzichte van de in bijlage I opgenomen grenswaarden, de kwaliteit van de lucht merkbaar achteruitgaat.

*Artikel 10*

1. Voor de toepassing van deze richtlijn gebruiken de Lid-Staten hetzij de in bijlage III vermelde referentiemethoden voor de monsternemingen en de analyses, hetzij enige andere monsternemings- en analysemethode waarvoor zij de Commissie op gezette tijden aantonen:

— dat zij een bevredigende correlatie van de resultaten met die van de referentiemethode oplevert, of

— dat uit metingen die parallel met de referentiemethode worden verricht in een reeks representatieve stations die zijn gekozen in overeenstemming met de eisen van artikel 6, een redelijk stabiel verband blijkt te bestaan tussen de resultaten met deze methode en de resultaten met de referentiemethode.

2. Onverminderd de andere bepalingen van deze richtlijn mag een Lid-Staat, hangende het besluit van de Raad betreffende de in lid 4 bedoelde Commissievoorstellen, ook gebruik maken van de monsternemings- en analysemethoden als omschreven in bijlage IV, alsmede van de bij deze methoden behorende eveneens in bijlage IV opgenomen waarden in plaats van de grenswaarden in bijlage I.

3. De Lid-Staat die besluit gebruik te maken van het bepaalde in lid 2 dient echter parallelle metingen te verrichten in een reeks in overeenstemming met de eisen van artikel 6 gekozen representatieve stations ten einde een nader onderzoek in te stellen naar de overeenkomstige strengheid van de grenswaarden van bijlage IV en van bijlage I. Het resultaat van deze parallelle metingen, en daarbij met name gevallen waarin de in bijlage I bedoelde grenswaarden zijn overschreden, alsmede de gemeten concentraties, worden op gezette tijden en ten minste tweemaal per jaar aan de Commissie toegezonden ter opneming in het jaarlijks verslag als bedoeld in artikel 8.

4. De Commissie brengt na vijf maar binnen zes jaar na het verstrijken van de termijn van 24 maanden bedoeld in artikel 15, lid 1, verslag uit over de resultaten van de krachtens lid 3 verrichte parallelle metingen en doet met name in het licht van deze resultaten en de noodzaak om discriminerende bepalingen te voorkomen voorstellen met betrekking tot lid 2 en bijlage IV. In het in artikel 8 bedoelde jaarlijkse verslag vermeldt de Commissie of zij noemenswaardige en herhaalde overschrijdingen van de grenswaarden van bijlage I heeft geconstateerd.

5. In samenwerking met de Lid-Staten verricht de Commissie op geselecteerde plaatsen in de Lid-Staten studies inzake monsterneming en analyse met betrekking tot enerzijds zwaveldioxyde en anderzijds zwarte rook en zwevende deeltjes. Deze studies zijn er met name op gericht de harmonisatie van monsternemings- en analysemethoden voor deze verontreinigende stoffen te stimuleren.

*Artikel 11*

1. Wanneer de Lid-Staten in grensgebieden waarden vaststellen voor de concentraties van zwaveldioxyde en zwevende deeltjes in de lucht overeenkomstig artikel 4, leden 1 en 2, plegen zij vooraf overleg met elkaar. De Commissie kan bij dit overleg aanwezig zijn.

2. Wanneer de in bijlage I opgenomen grenswaarden of de in artikel 4, leden 1 en 2, bedoelde waarden, voor

zover over laatstgenoemde waarden overleg is gepleegd overeenkomstig lid 1, worden overschreden of dreigen te worden overschreden ten gevolge van een merkbare verontreiniging die een andere Lid-Staat als oorsprong heeft of kan hebben, plegen de betrokken Lid-Staten overleg met elkaar ten einde de situatie te verhelpen. De Commissie kan bij dit overleg aanwezig zijn.

*Artikel 12*

De procedure van de artikelen 13 en 14 met het oog op de aanpassing van deze richtlijn aan de technische vooruitgang heeft betrekking op de verdere ontwikkeling van de in bijlage III vermelde referentiemethoden voor de monsternemingen en de analyses. Deze aanpassing mag niet tot gevolg hebben dat de in de bijlagen I en II vermelde effectieve waarden van de concentraties al dan niet rechtstreeks worden gewijzigd.

*Artikel 13*

1. Ter uitvoering van artikel 12 wordt een Comité ingesteld voor de aanpassing van deze richtlijn aan de vooruitgang van wetenschap en techniek, hierna te noemen „Comité", dat is samengesteld uit vertegenwoordigers van de Lid-Staten en wordt voorgezeten door een vertegenwoordiger van de Commissie.

2. Het Comité stelt zijn reglement van orde vast.

*Artikel 14*

1. In de gevallen waarin wordt verwezen naar de in dit artikel omschreven procedure, wordt deze procedure bij het Comité ingeleid door de voorzitter, hetzij op diens initiatief, hetzij op verzoek van de vertegenwoordiger van een Lid-Staat.

2. De vertegenwoordiger van de Commissie legt aan het Comité een ontwerp voor van de te nemen maatregelen. Het Comité brengt over dit ontwerp advies uit binnen een termijn die de voorzitter kan bepalen naar gelang van de urgentie van het betreffende vraagstuk. Het Comité spreekt zich uit met een meerderheid van 41 stemmen, waarbij de stemmen van de Lid-Staten worden gewogen overeenkomstig het bepaalde in artikel 148, lid 2, van het Verdrag. De voorzitter neemt geen deel aan de stemming.

3. De Commissie stelt de beoogde maatregelen vast wanneer zij in overeenstemming zijn met het advies van het Comité.

Wanneer de beoogde maatregelen niet in overeenstemming zijn met het advies van het Comité of bij gebreke van een advies doet de Commissie onverwijld een voorstel aan de Raad betreffende de vast te stellen maatregelen. De Raad besluit met gekwalificeerde meerderheid van stemmen.

Indien de Raad na een termijn van drie maanden, te rekenen vanaf de indiening van het voorstel, geen besluit heeft genomen, worden de voorgestelde maatregelen door de Commissie vastgesteld.

*Artikel 15*

1. Binnen 24 maanden na kennisgeving van deze richtlijn voeren de Lid-Staten de nodige wettelijke en bestuursrechtelijke bepalingen in om aan het bepaalde in deze richtlijn te voldoen. Zij stellen de Commissie hiervan onmiddellijk in kennis.

2. De Lid-Staten dragen er zorg voor dat de tekst van de bepalingen van intern recht die zij op het onder deze richtlijn vallende gebied vaststellen, ter kennis van de Commissie wordt gebracht.

*Artikel 16*

Deze richtlijn is gericht tot de Lid-Staten.

Gedaan te Brussel, 15 juli 1980.

*Voor de Raad*

*De Voorzitter*

J. SANTER

*BIJLAGE I*

## GRENSWAARDEN VOOR ZWAVELDIOXYDE EN ZWEVENDE DEELTJES

(gemeten volgens de zwarte-rookmethode)

TABEL A

**Grenswaarden voor zwaveldioxyde uitgedrukt in µg/m³ met de verbonden waarden voor zwevende deeltjes (gemeten volgens de zwarte-rookmethode (1)) uitgedrukt in µg/m³**

| Beschouwde periode | Grenswaarde voor zwaveldioxyde | Verbonden waarde zwevende deeltjes |
|---|---|---|
| Jaar | 80 (mediaan van de tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) | > 40 (mediaan van de tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) |
| | 120 (mediaan van de tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) | ≤ 40 (mediaan van de tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) |
| Winter (1 oktober — 31 maart) | 130 (mediaan van de tijdens de winter gemeten gemiddelde dagwaarden) | > 60 (mediaan van de tijdens de winter gemeten gemiddelde dagwaarden) |
| | 180 (mediaan van de tijdens de winter gemeten gemiddelde dagwaarden) | ≤ 60 (mediaan van de tijdens de winter gemeten gemiddelde dagwaarden) |
| Jaar (bestaande uit meetperiode-eenheden van 24 uur) | 250 (2) (98 percentiel van alle tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) | > 150 (98 percentiel van alle tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) |
| | 350 (2) (98 percentiel van alle tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) | ≤ 150 (98 percentiel van alle tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) |

(1) De resultaten van de metingen van zwarte rook volgens de OESO-methode zijn omgerekend in gravimetrische eenheden, zoals omschreven door de OESO (zie bijlage III).

(2) De Lid-Staten moeten alle dienstige maatregelen treffen opdat deze waarde niet gedurende meer dan drie opeenvolgende dagen wordt overschreden. Bovendien moeten de Lid-Staten trachten dergelijke overschrijdingen van deze waarde te voorkomen en te beperken.

TABEL B

**Grenswaarden voor zwevende deeltjes (gemeten volgens de zwarte-rookmethode (1)) uitgedrukt in µg/m³**

| Beschouwde periode | Grenswaarde voor zwevende deeltjes |
|---|---|
| Jaar | 80<br>(mediaan van de tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) |
| Winter<br>(1 oktober – 31 maart) | 130<br>(mediaan van de tijdens de winter gemeten gemiddelde dagwaarden) |
| Jaar<br>(bestaande uit meetperiode-eenheden van 24 uur) | 250 (2)<br>(98 percentiel van alle tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) |

(1) De resultaten van de metingen van zwarte rook volgens de OESO-methode zijn omgerekend in gravimetrische eenheden, zoals omschreven door de OESO (zie bijlage III).

(2) De Lid-Staten moeten alle dienstige maatregelen treffen opdat deze waarde niet gedurende meer dan drie opeenvolgende dagen wordt overschreden. Bovendien moeten de Lid-Staten trachten dergelijke overschrijdingen van deze waarde te voorkomen en te beperken.

*BIJLAGE II*

## RICHTWAARDEN VOOR ZWAVELDIOXYDE EN ZWEVENDE DEELTJES

(gemeten volgens de zwarte-rookmethode)

TABEL A

**Richtwaarden voor zwaveldioxyde, uitgedrukt in µg/m³**

| Beschouwde periode | Richtwaarde voor zwaveldioxyde |
|---|---|
| Jaar | 40 tot 60<br>(rekenkundig gemiddelde van de tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) |
| 24 uur | 100 tot 150<br>(gemiddelde dagwaarde) |

TABEL B

**Richtwaarden voor zwevende deeltjes (gemeten volgens de zwarte-rookmethode (1)), uitgedrukt in µg/m³**

| Beschouwde periode | Richtwaarde voor zwevende deeltjes |
|---|---|
| Jaar | 40 tot 60<br>(rekenkundig gemiddelde van de tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) |
| 24 uur | 100 tot 150<br>(gemiddelde dagwaarde) |

(1) De resultaten van de metingen van zwarte rook volgens de OESO-methode zijn omgerekend in gravimetrische eenheden, zoals omschreven door de OESO (zie bijlage III).

*BIJLAGE III*

## IN HET KADER VAN DEZE RICHTLIJN TOE TE PASSEN REFERENTIEMETHODEN VOOR DE MONSTERNEMINGEN EN DE ANALYSES

### A. ZWAVELDIOXYDE

Voor de bepaling van zwaveldioxyde wordt bij de referentiemethode voor de monsterneming gebruik gemaakt van de apparatuur, beschreven in internationale norm ISO/4219, eerste uitgave 1979/09/15. De bemonsteringstijd bedraagt normaliter 24 uur.

De referentiemethode voor de analyse is die welke hierna in bijlage V tot in bijzonderheden is beschreven; zij stoelt op het ontwerp van internationale norm ISO DP-6767, herziening februari 1979: „kwaliteit van de lucht — bepaling van de massaconcentratie van zwaveldioxyde in de buitenlucht — methode waarbij gebruik wordt gemaakt van tetrachloormercuraat (TCM)/pararosaniline". Deze analysemethode berust op het principe van de colorimetrische reactie met pararosaniline.

### B. ZWEVENDE DEELTJES

Voor de bepaling van de zwarte rook en de omrekening ervan in gravimetrische eenheden wordt de methode die is genormaliseerd door de OESO-werkgroep methoden voor het meten van luchtverontreiniging en onderzoektechnieken (1964), als referentiemethode beschouwd.

Voor de door de ISO respectievelijk de OESO gestandaardiseerde methoden gelden de door deze organisaties gepubliceerde versies in diverse talen en de andere versies die door de Commissie daarmee conform worden verklaard.

*BIJLAGE IV*

## IN HET KADER VAN ARTIKEL 10, LID 2, GELDENDE GRENSWAARDEN VOOR ZWAVELDIOXYDE EN ZWEVENDE DEELTJES

(gemeten volgens een gravimetrische methode)

TABEL A

**Grenswaarden voor zwaveldioxyde, uitgedrukt in $\mu g/m^3$**

| Beschouwde periode | Grenswaarde voor zwaveldioxyde |
|---|---|
| Jaar | 140<br>(rekenkundig gemiddelde van de tijdens het jaar gemeten waarden van 30 minuten) |
| Jaar<br>(bestaande uit meetperiode-eenheden van 30 minuten) | 400<br>(95 percentiel van alle tijdens het jaar gemeten waarden van 30 minuten) |

TABEL B

**Grenswaarden voor zwevende deeltjes (gemeten volgens de hierna sub ii) beschreven gravimetrische methode), uitgedrukt in $\mu g/m^3$**

| Beschouwde periode | Grenswaarde voor zwevende deeltjes |
|---|---|
| Jaar | 150<br>(rekenkundig gemiddelde van de tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) |
| Jaar<br>bestaande uit meetperiode-eenheden van 24 uur) | 300<br>(95 percentiel van alle tijdens het jaar gemeten gemiddelde dagwaarden) |

**De in het kader van artikel 10, lid 2, toe te passen methoden voor monsterneming en analyse zijn voor:**

i) **Zwaveldioxyde**

— *monsternemingsmethode:* er wordt gebruik gemaakt van meetstations voor steekproefsgewijze meting in een net van meetpunten waarvan men in figuur 1 een voorbeeld ziet. Op elk punt van het net worden jaarlijks ten minste 13 monsters genomen, op werkdagen tussen 8 en 16 uur. De verschillende monsternemingen worden verricht over ononderbroken periodes van een half uur, gelijkmatig over het hele jaar verdeeld, bij voorbeeld overeenkomstig het volgende schema.

De eerste dag worden de monsters genomen op de in figuur 1 met „a" aangeduide meetpunten, de tweede dag op de met „b" aangeduide punten, de derde dag op de met „c" aangeduide punten en de vierde dag op de met „d" aangeduide punten. Deze monsternemingen worden telkenmale na vier weken op elk meetpunt herhaald voor andere, „willekeurig" gekozen perioden van een half uur.

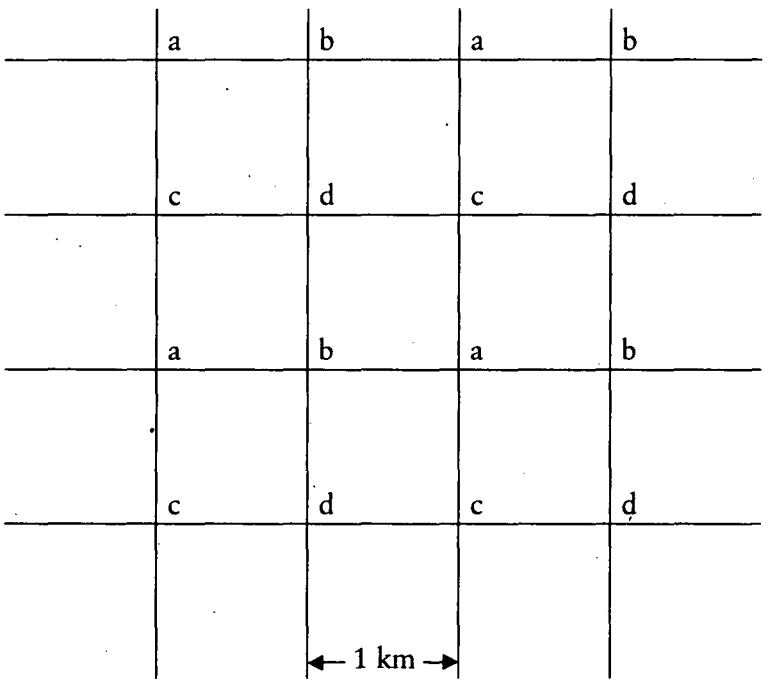
— beoordelingsperiode: 1 jaar,

— aantal meetpunten: 16 per net,

— bemonsteringstijd: een half uur ononderbroken, tussen 8 en 16 uur op de werkdagen,

— aantal metingen per punt: ten minste 13,

— totaal aantal metingen: ten minste 208.




*Figuur 1*

**Schema voor monsternemingen**

— *analysemethode:* de referentiemethode van bijlage III. De procedure van artikel 10, lid 1, is van toepassing.

ii) **Zwevende deeltjes**

— *monsternemingsmethode:*

1. De zwevende deeltjes worden verzameld op een filter, hetzij een membraanfilter, hetzij een glasvezelfilter.

2. De bemonsteringsinrichting bestaat uit:

   — een filter,

   — een filterhouder,

   — een pomp,

   — een volumetrische gasmeter.

3. De bemonsteringsinrichting omvat geen inrichting voor het fractioneren van de deeltjes.

4. De bemonsteringstijd bedraagt 24 uur.

5. Het filter moet worden beschermd tegen directe sedimentering van deeltjes en tegen de directe invloed van weersomstandigheden.

6. De gebruikte filters dienen een nuttig effect van meer dan 99 % te hebben voor deeltjes met een aërodynamische diameter van 0,3 µm.

7. De snelheid van de lucht aan het oppervlak van het filter moet tussen 33 en 55 cm/sec. bedragen. De vermindering van de snelheid gedurende de bemonsteringstijd mag niet meer bedragen dan 5 % bij gebruik van glasvezelfilters en 25 % bij gebruik van membraanfilters.

8. Tijdens het jaar worden minstens 100 monsternemingen verricht, die gelijkmatig over deze periode worden gespreid.

— *analysemethode:*

a) De analyse geschiedt door middel van weging.

b) 1. Membraanfilters moeten vóór en na de bemonstering worden geconditioneerd door ze gedurende twee uur op een constante temperatuur tussen 90 en 100 °C te houden en ze daarna gedurende ten minste twee uur op te slaan in een exsiccator voordat ze worden gewogen.

   2. Glasvezelfilters moeten vóór en na de bemonstering worden geconditioneerd door ze gedurende 24 uur in een omgeving van 20 °C en 50 % relatieve vochtigheid te houden voordat ze worden gewogen.

*BIJLAGE V*

## REFERENTIEMETHODE VOOR DE ANALYSE VAN ZWAVELDIOXYDE

**Kwaliteit van de lucht — Bepaling van de massaconcentratie van zwaveldioxyde in de buitenlucht — Tetrachloormercuraat (TCM) — Pararosanilinemethode**

1. DOEL

In dit ontwerp van een internationale norm is een spectrofotometrische methode beschreven voor de bepaling van de massaconcentratie van zwaveldioxyde in de buitenlucht. De norm omvat zowel bemonsterings- als analysemethoden.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Aan de hand van de in deze norm beschreven methode kunnen concentraties zwaveldioxyde in de lucht van 7 tot 1·150 µg/m³ worden bepaald.

*Opmerking*

Indien hogere concentraties moeten worden bepaald kunnen delen van het monster of kleinere luchtmonsters dan die welke in deze norm zijn voorgeschreven, worden genomen. In dit geval moet het vangstpercentage van het speciale systeem worden bepaald bij de betreffende concentraties en hoeveelheden bemonsterde lucht.

Storingen door zware metalen, stikstofoxyden, ozon en verbindingen met een zwavelatoom met een oxydatietoestand van 2 (b.v. zwavelwaterstof en mercaptanen) worden opgeheven of tot een minimum beperkt. Zwavelzuur en sulfaten storen niet. Bepaald werd dat zwaveltrioxyde niet stoort. Deze stof wordt waarschijnlijk in zwavelzuur omgezet in de absorptievloeistof.

3. PRINCIPE

Een luchtmonster wordt geleid door een oplossing van natriumtetrachloormercuraat (TCM) waarin het in de lucht aanwezige zwaveldioxyde wordt geabsorbeerd door vorming van een dichloorsulfietmercuraatcomplex.

Aan het monster wordt sulfaminezuuroplossing toegevoegd om de storing door het nitrietanion op te heffen. Nitriet wordt gevormd door stikstofoxyden uit de lucht. Vervolgens wordt een formaldehyde-oplossing en een oplossing van pararosaniline in fosforzuur toegevoegd, waardoor onder andere de pH op 1,6 ± 0,1 wordt gebracht.

Pararosaniline vormt met formaldehyde en het bisulfietanion het sterk gekleurde pararosanilinemethylsufonzuur dat zich als een tweekleurenindicator gedraagt ($\lambda$ max = 548 nm bij pH 1,6 ± 0,1).

De concentratie van zwaveldioxyde wordt afgeleid uit een ijkcurve getrokken op basis van ijkgasmengsels (6.3.1). Naar gelang van de beschikbare laboratoriumuitrusting kan het in bepaalde gevallen, voor routinecontroles, aanbeveling verdienen de ijkgasmengsels te vervangen door natriumbisulfietoplossingen, waarvan de concentratie bekend is. Deze methode mag evenwel slechts worden toegepast na behoorlijke ijking met een permeatie-apparaat.

4. REAGENTIA

4.1. Alleen p. a. reagentia mogen worden gebruikt.

Tenzij anders is vermeld, wordt met „water" gedestilleerd water bedoeld. Dit water mag geen oxyderende stoffen bevatten en moet bij voorkeur tweemaal gedestilleerd zijn in een geheel glazen destillatie-apparaat.

4.2. Absorptie-oplossing: 0,04 mol/l natriumtetrachloormercuraat (TCM).

Los 10,9 g kwik(II)chloride, 4,7 g natriumchloride en 0,07 g dinatriumetheendiaminetetra-azijnzuur ($Na_2EDTA$) in water op en vul aan tot 1 liter.

De oplossing is verschillende maanden houdbaar; zij mag niet worden gebruikt wanneer zich een neerslag heeft gevormd.

*Opmerkingen*

1. De toegevoegde hoeveelheid EDTA voorkomt storingen tot 60 µg door ijzer (III), tot 10 µg door mangaan (II), tot 10 µg door chroom (III), tot 10 µg door koper (II) en tot 22 µg door vanadium (V) in 10 ml absorptie-oplossing.

2. De oplossing is giftig en er moet voorzichtig mee worden omgegaan. Een methode om kwik na analyse terug te winnen is in bijlage C aangegeven. Indien de absorptie-oplossing met de huid in aanraking komt, moet onmiddellijk met water worden gespoeld.

4.3. **Zoutzuur, 1 mol/l**

Vul 86 ml geconcentreerd zoutzuur, HCl ($\rho = 1{,}19$ g/ml) aan tot 1 liter.

4.4. **Pararosanilinehydrochloride, 0,2 % voorraadoplossing**

Los 0,2 g pararosanilinehydrochloride $C_{19}H_{17}N_3$. HCl in 100 ml zoutzuur (4.3) op.

*Opmerking*

Het pararosanilinehydrochloride waarvan gebruik wordt gemaakt bij de bereiding van de voorraadoplossing moet een grotere zuiverheid hebben dan 95 % (zie bijlage D) en in azijnzuur — natriumacetaatbuffer (0,1 mol/l) een maximumabsorptie vertonen bij 540 nm. Bovendien mag de extinctie van de reagensblanco niet meer dan 0,10 bedragen wanneer de blanco op de in punt 6.2 beschreven wijze is bereid.

Indien aan deze eisen niet is voldaan, mag het reagens niet worden gebruikt. Het reagens kan worden gezuiverd door herkristallisatie of extractie (zie bijlage D).

4.5. **Fosforzuur, 3 mol/l**

Vul 205 ml geconcentreerd fosforzuur, $H_3PO_4$ ($\rho = 1{,}69$ g/ml) met water aan tot 1 liter.

4.6. **Pararosaniline reagens**

Pipetteer 20 ml pararosanilinehydrochloride voorraadoplossing (4.4) en 25 ml fosforzuur (4.5) in een 250 ml maatkolf en vul aan met water.

Dit reagens is verschillende maanden houdbaar, indien in het donker bewaard.

4.7. **Formaldehyde, werkoplossing**

Pipetteer 5 ml van een formaldehyde-oplossing 40 %, HCHO, in een 1 liter maatkolf en vul aan met water. Bereid dit dagelijks vers.

4.8. **Sulfaminezuur, 0,6 % werkoplossing**

Los 0,6 g sulfaminezuur, $NH_2SO_3H$, in 100 ml water op.

Deze oplossing is enkele dagen houdbaar, indien toetreding van lucht wordt voorkomen.

4.9. **Natriumbisulfiet, voorraadoplossing**

Los 0,3 g natriummetabisulfiet, $Na_2S_2O_5$, op in 500 ml tweemaal gedestilleerd water dat door koken zoveel mogelijk van opgeloste gassen is ontdaan (ook vers gedestilleerd water mag gebruikt worden). De verkregen oplossing bevat 320 tot 400 µg zwaveldioxyde-equivalenten per milliliter. De exacte concentratie wordt jodometrisch bepaald door toevoeging van een overmaat jodium aan een deel van de oplossing en terugtitratie met gestelde natriumthiosulfaatoplossing (zie bijlage B).

De oplossing is niet houdbaar.

4.10. **Natriumbisulfietstandaardoplossing**

Pipetteer onmiddellijk na titerstelling 2 ml van de natriumbisulfietvoorraadoplossing (4.9) in een 100 ml maatkolf en vul aan met natriumtetrachloormercuraatoplossing (4.2).

Deze oplossing is 30 dagen houdbaar indien bewaard bij 5 °C. Bij kamertemperatuur is de oplossing slechts één dag houdbaar.

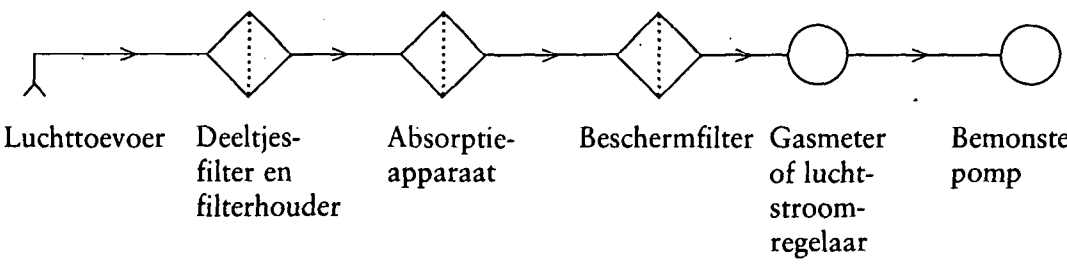
5. APPARATUUR

5.1. **Bemonsteringsapparatuur**

De apparatuur voor bemonstering is aangegeven in ISO DIS 4219: Air Quality — Determination of gaseous compounds in ambient air. Bemonsteringsapparatuur zoals aangegeven in figuur 1.

*Figuur 1*

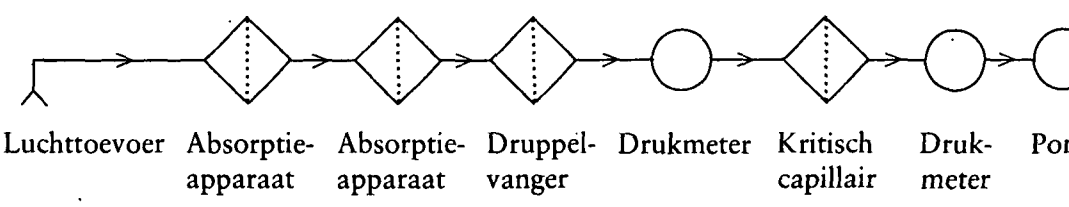
**Blokdiagram van de bemonsteringsapparatuur**




In plaats van een gasmeter kan ook gebruik worden gemaakt van een injectienaald als gethermostateerd kritisch capillair. In dit geval moet de pomp $p_d/p_u \leq 0{,}5$ kunnen bereiken, waarbij $p_d$ en $p_u$ de druk resp. stroomopwaarts en stroomafwaarts over de naald is (zie 5.5).

De apparatuur is afgebeeld in figuur 2.

*Figuur 2*




5.2. **Absorptie-apparaten**

Bruikbare absorptie-apparaten moeten een vangstrendement van ten minste 95 % voor zwaveldioxyde hebben. Voorbeelden van bruikbare absorptie-apparaten zijn aangegeven in bijlage A.

Het vangstpercentage hangt af van de geometrie van het absorptie-apparaat, de grootte van de gastabellen en de tijd dat deze in contact zijn met de absorptie-oplossing. Het vangstpercentage kan worden bepaald door serieschakeling van een tweede absorptie-apparaat aan het eerste in het bemonsteringssysteem en de verhouding vast te stellen tussen de hoeveelheid zwaveldioxyde die in het eerste apparaat wordt gevonden en de lokale hoeveelheid zwaveldioxyde in de twee apparaten. Bij gebruik van midget impingers in de omstandigheden die in punt 6.1 zijn aangegeven, bleek het vangstpercentage hoger te liggen dan 98 %.

Het gebruik van mengsels van zwaveldioxyde en lucht voor het ijken, zoals is beschreven in punt 6.3.1, levert automatisch het vangstpercentage van het systeem op.

5.3. **Zwavelwaterstofabsorber**

Glazen buisje gevuld met kwartswol, die met een oplossing, bevattende 0,5 % zilversulfaat, $Ag_2SO_4$ en 2,5 % kaliumwaterstofsulfaat, $KHSO_4$, is geïmpregneerd. Voor de impregnering brengt men de oplossing tweemaal in het buisje, waarna de kwartswol door verwarming in een stikstofstroom wordt gedroogd.

5.4. **Transportflessen**

Polytheenflessen met een inhoud van 100 ml om de belichte absorptie-oplossingen naar het laboratorium te brengen.

5.5. **Manometer**

Twee manometers tot op 1 000 Pa nauwkeurig, voor het meten van de druk bij gebruik van een kritisch capillair in plaats van een gasmeter.

5.6. **Spectrofotometer of filterfotometer**

Spectrofotometer of filterfotometer geschikt voor metingen van de extinctie bij een golflengte van ongeveer 550 nm. Bij gebruik van een spectrofotometer moet een ijking bij 548 nm worden uitgevoerd. Bij gebruik van een filterfotometer moet de maximale transmissie van het filter bij 550 nm liggen. Te hoge blanco extincties kunnen zich voordoen bij gebruik van apparaten met een spectrale bandbreedte die groter is dan 20 nm.

Gebruik hetzelfde cuvet voor de meting van de extinctie veroorzaakt door monsters en standaarden. Indien meer van deze cuvetten gebruikt worden, moeten de cuvetten spectrofotometrisch gelijk zijn.

6. UITVOERING

6.1. **Bemonstering**

Breng 10 ml TCM-oplossing (4.2) in een absorptie-apparaat en plaats dit in het bemonsteringssysteem (figuur 1). Scherm, om ontleding te voorkomen, de absorptie-oplossing gedurende de bemonstering tegen direct zonlicht af door de absorptiefles met geschikt materiaal, b.v. aluminiumfolie, te bedekken. De bemonsteringsduur en de doorstroomsnelheid moeten gekozen worden in afhankelijkheid van de concentratie van het zwaveldioxyde in de lucht.

Bij gebruik van midget impingers moet de doorstroomsnelheid tussen de 0,5 l/min en de 1 l/min liggen. Voorts moet minimaal 25 liter lucht worden doorgezogen.

De beste resultaten worden verkregen met een zodanige doorstroomsnelheid en bemonsteringstijd dat 0,5 — 3,0 µg (0,2 — 1,2 µl bij 25 °C en 101,325 kPa) zwaveldioxyde per ml absorptieoplossing verzameld wordt.

Indien wordt vermoed dat de lucht zwavelstof bevat, moet deze door middel van een zwavelwaterstofabsorber (5.3) worden verwijderd. Plaats de absorber tussen de deeltjesfilter en het absorptie-apparaat.

Bepaal na bemonstering de bemonsterde hoeveelheid lucht en noteer de luchttemperatuur en -druk (7.1, opmerking). Indien het monster gedurende meer dan 24 uur vóór de analyse moet worden bewaard, moet het bij 5 °C worden bewaard.

*Opmerking*

Indien het monster zichtbaar neerslag vertoont is dit waarschijnlijk toe te schrijven aan de reactie van Hg(II) met een gereduceerde zwavelverbinding. Verwijder het precipitaat door filtratie of centrifugering.

6.2. **Analyse**

Laat de monsters na de bemonstering ten minste 20 minuten staan zodat geabsorbeerd ozon zich kan ontleden. Breng de absorptievloeistof vervolgens kwantitatief in een 25 ml maatkolf. Gebruik ongeveer 5 ml water om te spoelen.

Breng voor de blanco 10 ml onbelichte absorptie-oplossing (4.2) in een 25 ml maatkolf. Voeg reagentia toe in de hierna beschreven volgorde en bepaal de extinctie ten opzichte van gedestilleerd water, waarbij gebruik wordt gemaakt van cuvetten van 10 mm. Vergelijk deze extinctie met de blanco extinctie die bij het opstellen van de ijkcurve werd verkregen. Verschillen van meer dan 10 % tussen beide waarden wijzen op verontreiniging van het gedestilleerd water en/of de reagentia of op ontleding van de reagentia. Bereid in het laatste geval nieuwe reagentia.

Voeg 1 ml sulfaminezuuroplossing (4.8) aan iedere kolf toe en wacht gedurende 10 minuten om door reactie de storing door nitriet, gevormd uit stikstofoxyden, te voorkomen. Pipetteer vervolgens 2 ml formaldehyde-oplossing (4.7) en 5 ml pararosanilinereagens (4.6) in de kolven. Vul aan met vers gekookt en gekoeld gedestilleerd water en breng in een thermostaatbad van 20 °C. Meet na 30 tot 60 minuten de extinctie van monster en blanco bij 548 nm ten opzichte van water.

Spoel de cuvet na gebruik om afzetting van de kleurstof op de wanden te voorkomen.

*Opmerking*

Bij een vast tijdsverloop tussen de toevoeging van ieder reagens, b.v. 1 minuut, wordt een betere reproduceerbaarheid van de kleurontwikkeling verkregen.

Oplossingen met een grotere extinctie dan die van de hoogste concentratie, die voor het ijken werd gebruikt, mogen ten hoogste zesmaal met reagensblanco worden verdund om bepaal-

bare extincties te verkrijgen. Deze zijn evenwel selchts een indicatie binnen ± 10 % van de werkelijke extinctiewaarde.

6.3. IJking

6.3.1. *IJking met gassen van zwaveldioxyde en lucht*

Gassen van zwaveldioxyde en lucht worden bereid volgens ISO/DIS 6349.

Voor de opstelling van de ijkcurve, die een grafiek is van de extinctie uitgezet tegen de zwaveldioxydeconcentratie, zijn ten minste vier verschillende concentratieniveaus van zwaveldioxyde binnen het in de afdeling 2 aangegeven gebied nodig.

De bemonstering en de analyse, zoals deze resp. in 6.1 en 6.2 zijn beschreven, worden uitgevoerd met betrekking tot ieder van de ijkgasmengsels. De extinctiewaarden worden uitgezet tegen de gegeven zwaveldioxydeconcentraties; er wordt een ijkcurve opgesteld.

6.3.2. *Met natriumsulfietoplossing*

Pipetteer 0, 1,0, 2,0, 3,0 4,0 en 5,0 ml natriumbisulfietstandaardoplossing (4.10) in 25 ml-maatkolven. Vul het volume tot circa 10 ml aan met natriumtetrachloormercuraatoplossing (4.2). Voeg vervolgens de reagentia toe zoals in punt 6.2 is beschreven. Meet de extincties ten opzichte van gedestilleerd water. Maak voor het behalen van een grotere nauwkeurigheid gebruik van een themostaatbad. De temperatuur bij de ijking mag niet meer dan ± 1 graad afwijken van de temperatuur waarbij de bepaling wordt uitgevoerd.

Zet in een grafiek de extincties op de vertikale as tegen microgrammen zwaveldioxyde, berekend overeenkomstig bijlage B, op de horizontale as uit. Een lineair verband moet worden verkregen. Het intercept dat de ijklijn van de vertikale as afsnijdt, wijkt doorgaans minder dan 0,02 extinctie-eenheden af van de blanco (nulstandaard) aflezing bij gebruik van 10 mm cuvetten. Bereken de ijkfactor (reciproke waarde, van de hellingshoek). De ijkfactor mag worden gebruikt voor de berekening van resultaten indien de temperatuur of de pH bij de ijking niet te veel van de temperatuur en pH bij de bepaling afwijkt. Bij een serie bepalingen moet ten minste één controlemonster worden opgenomen om de betrouwbaarheid van de ijkfactor te kunnen vaststellen.

7. VERSLAG

7.1. **Berekening**

Bereken de massaconcentratie van zwaveldioxyde aan de hand van de volgende formule:

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

Hierin is:

$SO_2$ = massaconcentratie van zwaveldioxyde in microgrammen per kubieke meter,

f = ijkfactor (zie 6.3.2),

$a_s$ = extinctie van het monster,

$a_b$ = extinctie van de blanco,

V = volume luchtmonster in kubieke meter.

*Opmerking*

Indien de massaconcentratie van zwaveldioxyde onder referentie-omstandigheden (25 °C, 1 bar) nodig is, moet het volume luchtmonster V door de overeenkomstige waarde van het volume onder referentie-omstandigheden, $V_R$, worden vervangen:

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

Hierin is:

p = barometrische druk in bar,

T = temperatuur van het luchtmonster in °C.

7.2. **Onderste analysegrens**

De onderste analysegrens van zwaveldioxyde gebaseerd op tweemaal de standaardafwijking in de blanco en gebruik van 10 ml TCM-monsteroplossing ligt tussen 0,2 en 1,0 µg. Dit komt overeen met massaconcentraties van zwaveldioxyde tussen 7 en 33 µg/m³ (0,002 — 0,011 pm) bij een luchtmonster van 30 l (b.v. bemonsteringsduur 1 uur bij een flow van 0,5 l/min).

7.3. **Reproduceerbaarheid en juistheid**

De reproduceerbaarheid en de juistheid van de methode zijn nog niet zeker bekend met betrekking tot een aantal zwaveldioxydeconcentraties. Dit is eveneens het geval met het absolute vangstpercentage in relatie tot diverse bemonsterings- en testapparaten.

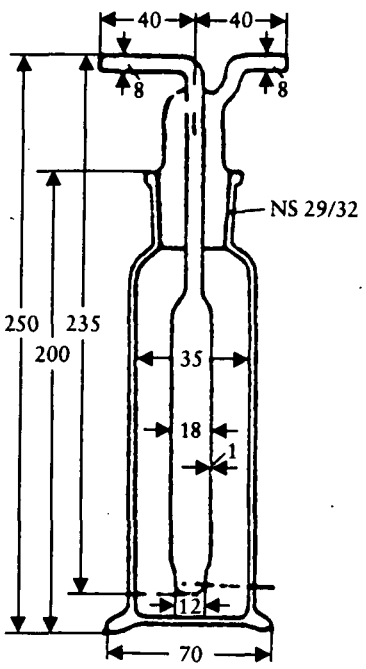
De relatieve standaardafwijking van een vergelijkbare TCM-methode voor herhaling bleek 17 µg/m³ te bedragen bij een concentratie van 1 000 µg/m³ (1).

8. LITERATUUR

(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., Sept. 1971.

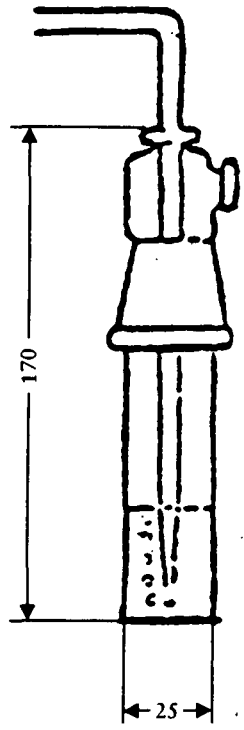
*BIJLAGE A*

**ABSORBERMODELLEN**




Muenkekolf

75 ml
4 openingen, 1 in de bodem,
ieder 1,5 Ø




Midget impinger

*BIJLAGE B*

## STELLEN VAN DE TITER VAN DE NATRIUMBISULFIETVOORRAADOPLOSSING (4.9)

B.1. **Reagentia**

B.1.1. *Jodiumoplossing, 0,5 mol/l*

Voorraadoplossing:

Weeg 12,7 g jodium, $I_2$, in een 250 ml weegflesje, voeg vervolgens 40 g kaliumjodide, KI, en 25 ml water toe. Roer tot alles is opgelost en breng de oplossing kwantitatief over in een 1 liter maatkolf. Vul aan met water.

B.1.2. *Jodiumwerkoplossing, circa 0,005 mol/l*

Vul 50 ml van de jodiumvoorraadoplossing (B. 1.1) tot 500 ml aan met water.

B.1.3. *Indicatoroplossing, 0,2*

Wrijf 0,4 g oplosbaar zetmeel en 0,002 g kwik (II) jodide $HgI_2$ (conserveermiddel) met een weinig water fijn en voeg de viskeuse stof langzaam aan 200 ml kokend water toe. Kook tot de oplossing helder is, koel de oplossing en breng over in een glazen stopfles.

B.1.4. *Natriumthiosulfaatoplossing, circa 0,1 mol/l*

Los 25 g natriumthiosulfaat, $Na_2S_2O_3.5\ H_2O$ in 1 liter vers gekookt en gedestilleerd water op en voeg 0,1 g natriumcarbonaat toe. Laat de oplossing voor de titerstelling één dag staan.

Weeg 1,5 g bij 180 °C gedroogde kaliumjodaat, $KIO_3$, primaire standaardkwaliteit, breng over in een 500 ml maatkolf en vul aan. Pipetteer 50 ml van de verkregen jodaatoplossing in een 500 ml kolf. Voeg 2 g kaliumjodide en 10 ml 10-voudig verdund geconcentreerd zoutzuur toe. Sluit de kolf. Titreer na vijf minuten met natriumthiosulfaatoplossing totdat de oplossing een bleekgele kleur vertoont. Voeg 5 ml van de indicatoroplossing toe en voltooi de titratie. Bereken de molariteit van de natriumthiosulfaatoplossing, M, aan de hand van de volgende formule:

$$M = \frac{\text{g } KIO_3 \times 10^3 \times 0{,}1}{\text{ml natriumthiosulfaatoplossing} \times 35{,}67}$$

B.1.5. *Natriumthiosulfaatoplossing, circa 0,01 mol/l*

Vul 50,0 ml natriumthiosulfaatoplossing (B 1.4) tot 500 ml aan met water en meng. De oplossing is niet houdbaar en moet vers worden bereid op de dag waarop zij wordt gebruikt door verdunning van de gestelde natriumthiosulfaatoplossing (B 1.4).

B. 2. **Werkwijze**

Breng in een 500 ml maatkolf 25 ml water en pipetteer 50 ml jodiumoplossing (B 1.2) (noem deze maatkolf hierna A/blanco/). Pipetteer 25,0 ml natriumbisulfietvoorraadoplossing (4.9) in een tweede 500 ml maatkolf en pipetteer 50,0 ml jodiumoplossing (B 1.2) in deze kolf (noem deze maatkolf hierna B/monster/). Sluit de beide maatkolven en laat vijf minuten reageren. Titreer met een buret die natriumthiosulfaatoplossing (B 1.5) bevat achtereenvolgens de inhoud van iedere maatkolf totdat de oplossing bleekgeel is gekleurd. Voeg 5 ml indicatoroplossing (B 1.3) toe en zet de titratie voort tot kleuromslag van blauw naar kleurloos. Bereken de zwaveldioxydeconcentratie in de natriumsulfietvoorraadoplossing (4.9) aan de hand van de volgende formule:

$$SO_2\ (\mu g/ml) = \frac{(A - B) \times M \times K}{V}$$

Hierin is:

A = de hoeveelheid natriumthiosulfaatoplossing (B 1.5) in ml nodig voor de titratie van de blanco,

B = de hoeveelheid natriumthiosulfaatoplossing (B 1.5) in ml nodig voor de titratie van het monster,

M = molariteit van de natriumthiosulfaatoplossing (= 0,01),

K = molequivalent gewicht voor zwaveldioxyde = 32,030,

V = de hoeveelheid natriumbisulfietvoorraadoplossing in ml die in bewerking is genomen.

De concentratie van zwaveldioxyde in de bisulfietstandaardoplossing (4.10) wordt verkregen door het resultaat te delen door 50.

## *BIJLAGE C*

## VERWIJDEREN VAN HET KWIK UIT DE GEBRUIKTE ABSORPTIE-OPLOSSING

In deze bijlage is een methode beschreven voor het verwijderen van het kwik uit de gebruikte absorptie-oplossing (4.2).

### C. 1. Reagentia

C. 1.1. Natriumhydroxyde-oplossing, circa 400 g NaOH per liter

C. 1.2. Waterstofperoxyde, $H_2O_2$, circa 30 %, technische kwaliteit

C. 1.3. Natriumsulfide, $Na_2S \cdot 9\ H_2O$, technische kwaliteit

### C. 2. Uitvoering

Verzamel in een polytheenvat met een inhoud van circa 50 l de resten absorptievloeistof waarvan het kwikgehalte te hoog is om zonder voorbehandeling door de gootsteen af te voeren. Voeg wanneer circa 40 l is verzameld in de aangegeven volgorde onder doorleiden van lucht voor menging, een hoeveelheid natriumhydroxyde-oplossing (C 1.1) toe die voldoende is voor de neutralisatie en vervolgens nog 400 ml. Voeg 100 g natriumsulfide (C 1.3) en na tien minuten, langzaam, 400 ml waterstofperoxyde-oplossing (C 1.2) toe. Laat het mengsel 24 uren staan; voer de heldere vloeistof af die niet mag worden gebruikt. Breng het residu in een ander vat over.

## *BIJLAGE D*

## EIGENSCHAPPEN EN ZUIVERING VAN PARAROSANILINEHYDROCHLORIDE

### D. 1. Test voor de zuiverheid van het reagens

Verdun 1 ml van de PRA-oplossing (4.4) tot 100 ml met gedestilleerd water. Breng 5 ml in een 50 ml maatkolf en voeg er 5 ml van een 0,1 M azijnzuurnatriumacetaatbufferoplossing aan toe. Vul aan en meng.

Wacht één uur en meet dan de extinctie van de oplossing in een spectrofotometer bij 540 nm in een 10 mm cuvet.

Bereken de concentratie van het pararosaniline (PRA) aan de hand van de volgende formule:

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

Hierin is:

K = 21 300.

Indien de zuiverheid van het pararosaniline beneden de 95 % ligt, dient het reagens te worden gezuiverd volgens een van de in D. 2 en D. 3 beschreven methoden.

D. 2. **Zuivering door extractie**

Breng 100 ml 1 HCL met 100 ml 1-butanol in een 250 ml scheidtrechter in evenwicht. Weeg 0,1 g pararosanilinehydrochloride (PRA) in een bekerglas. Voeg 50 ml van het in evenwicht gebrachte zuur toe en laat enkele minuten staan. Breng 50 ml van het in evenwicht gebracht 1-butanol in een 125 ml scheidtrechter. Breng de zure oplossing die de kleurstof bevat in de trechter over en extraheer. De paarse verontreiniging zal in de organische fase worden opgenomen. Breng de onderste fase (de waterfase) in een andere scheidtrechter over. Voeg porties van 20 ml 1-butanol toe. Doorgaans is dit voldoende om bijna alle paarse verontreiniging te verwijderen die tot de reagensblanco bijdraagt. Indien na vijf extracties nog paarse verontreiniging wordt aangetoond in de 1-butanol-fase, mag de betreffende batch pararosaniline niet worden gebruikt.

Filtreer na de laatste extractie de waterfase door een prop katoen en verzamel het filtraat in een 50 ml maatkolf. Vul aan met 1 M HCL. Deze voorraadoplossing moet geelrood zijn.

*Opmerking*

Butanol kan oxydantia bevatten die zwaveldioxyde binden. Controleer dit door 20 ml 1-butanol met 5 ml 15 % kaliumjodide-oplossing te schudden. Indien de alcoholfase geel gekleurd is, moet het 1-butanol met zilveroxyde opnieuw worden gedestilleerd.

D. 3. **Zuivering door herkristallisatie**

Los 1 g pararosanilinehydrochloride in 250 ml 2,5 M zoutzuur op. Laat de oplossing twee uur bij kamertemperatuur staan. Na filtratie wordt het pararosaniline opnieuw geprecipiteerd door toevoeging van een kleine overmaat 2,5 M natriumhydroxyde-oplossing.

Verzamel het precipitaat in een dubbele filtertrechter (poreusheid 3). Het filtraat moet kleurloos zijn. Was het precipitaat met gedestilleerd water om de overmaat natriumhydroxyde en het natriumchloride dat zich heeft gevormd te verwijderen.

Los het precipitaat op in 70 ml tot het kookpunt verwarmde methanol en voeg ten slotte 300 ml water met een temperatuur van 80 °C toe. Laat de oplossing bij kamertemperatuur staan. Het pararosaniline precipiteert langzaam opnieuw. De opbrengst van de herkristallisatie bedraagt ongeveer 64 %. Pararosaniline wordt donker tussen 200 en 205 °C en ontleedt bij 285 °C.

*Literatuur*

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