

31980L0779

30.8.1980

DZIENNIK URZĘDOWY WSPÓLNOT EUROPEJSKICH

L 229/30

**DYREKTYWA RADY**  
**z dnia 15 lipca 1980 r.**  
**w sprawie dopuszczalnych i zalecanych wartości jakości powietrza dla dwutlenku siarki i zawieszonych**  
**w powietrzu cząstek stałych**

(80/779/EWG)

RADA WSPÓLNOT EUROPEJSKICH,

uwzględniając Traktat ustanawiający Europejską Wspólnotę Gospodarczą, w szczególności jego art. 100 i art. 235,

uwzględniając wniosek Komisji,

uwzględniając opinię Parlamentu Europejskiego <sup>(1)</sup>,

uwzględniając opinię Komitetu Ekonomiczno-Społecznego <sup>(2)</sup>,

a także mając na uwadze, co następuje:

programy działań Wspólnot Europejskich w sprawie środowiska naturalnego z 1973 r. <sup>(3)</sup> i 1977 r. <sup>(4)</sup> przewidują, że pierwszeństwo mają środki skierowane przeciwko dwutlenkowi siarki i zawieszonym w powietrzu cząstkom stałym ze względu na ich toksyczność i obecny stan wiedzy o ich skutkach na zdrowie ludzkie i na środowisko naturalne;

ponieważ rozbieżność między już stosowanymi przepisami dotyczącymi odniesieniu do dwutlenku siarki i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych a przepisami będącymi w przygotowaniu w różnych Państwach Członkowskich mogłaby doprowadzić do powstania nierównych warunków konkurencji, a zatem mogłaby wpłynąć bezpośrednio na funkcjonowanie wspólnego rynku, należy zharmonizować w tym zakresie przepisy prawne zgodnie z art. 100 Traktatu;

jednym z podstawowych zadań Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej jest promocja w całej Wspólnocie harmonijnego rozwoju działalności gospodarczej oraz stałego i zrównoważonego wzrostu; osiągnięcie takiego celu nie jest możliwe bez środków zwalczania zanieczyszczenia, poprawy jakości życia i ochrony środowiska; ponieważ Traktat nie przewiduje niezbędnych uprawnień w tej dziedzinie, należy powołać się na jego art. 235;

w celu ochrony w szczególności zdrowia ludzkiego należy dla tych dwóch substancji zanieczyszczających ustalić wartości dopuszczalne, których nie wolno przekraczać na terytorium Państw Członkowskich w określonych okresach czasu; wartości te należy oprzeć na wynikach badań uzyskanych w ramach Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), szczególnie w odniesieniu do relacji między stężeniem a skutkiem, ustanowionej dla dwutlenku siarki i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych razem;

pomimo podjętych środków, wprowadzenie takich wartości dopuszczalnych w niektórych strefach może okazać się niemożliwe; należy zatem zezwolić Państwom Członkowskim na tymczasowe derogacje, pod warunkiem że prześlą one do Komisji plany stopniowej poprawy jakości powietrza w takich strefach;

należy także ustalić normy zawartości, służące jako długoterminowe środki zapobiegawcze w odniesieniu do zdrowia i środowiska naturalnego oraz jako punkty odniesienia dla ustanowienia określonych systemów w strefach ustalonych przez Państwa Członkowskie;

środki podjęte na mocy niniejszej dyrektywy muszą być wykonalne z ekonomicznego punktu widzenia i zgodne ze zrównoważonym rozwojem;

należy ustanowić odpowiednie monitorowanie jakości powietrza, w szczególności w zakresie przestrzegania wartości dopuszczalnych; Państwa Członkowskie powinny zatem zobowiązać się do utworzenia stacji pomiarowych w celu dostarczania danych niezbędnych do stosowania niniejszej dyrektywy;

ponieważ w Państwach Członkowskich stosuje się różne metody pobierania próbek i analizy, należy zezwolić, pod pewnymi warunkami, na korzystanie z innych metod pobierania próbek i metod pomiarowych niż metody referencyjne ustanowione w niniejszej dyrektywie;

ponieważ niektóre Państwa Członkowskie korzystają z określonych metod pobierania próbek i analizy, których nie można w sposób prosty zestawić z metodami referencyjnymi, niniejsza dyrektywa powinna ustalić inne wartości dopuszczalne, których należy przestrzegać w przypadku stosowania takich metod; zainteresowane Państwa Członkowskie powinny także przeprowadzić równoległe pomiary wszeregureprezentatywnych stacji przy

<sup>(1)</sup> Dz.U. C 83 z 4.4.1977, str. 44.

<sup>(2)</sup> Dz.U. C 204 z 30.8.1976, str. 34.

<sup>(3)</sup> Dz.U. C 112 z 20.12.1973, str. 1.

<sup>(4)</sup> Dz.U. C 139 z 13.6.1977, str. 1.

użyciu metod referencyjnych jako metod dodatkowych w stosunku do swoich własnych metod pomiarowych; Komisja musi przedstawić kolejne propozycje w świetle takich równoległe wykonanych pomiarów i konieczności uniknięcia przepisów dyskryminujących;

w świetle postępu technicznego i naukowego w tej dziedzinie pożądanym może być dalszy rozwój referencyjnych metod pobierania próbek i analizy określonych w niniejszej dyrektywie; aby ułatwić wprowadzenie w życie prac niezbędnych do tego celu, należy ustanowić procedurę ścisłej współpracy między Państwami Członkowskimi a Komisją w ramach Komitetu ds. Dostawiania do Postępu Naukowo-Technicznego,

PRZYJMUJE NINIEJSZĄ DYREKTYWĘ:

#### Artykuł 1

Celem niniejszej dyrektywy jest ustalenie wartości dopuszczalnych (załącznik I) i normy zawartości (załącznik II) dla dwutlenku siarki i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych oraz warunków dla ich stosowania w celu poprawy:

- ochrony zdrowia ludzkiego,
- ochrony środowiska naturalnego.

#### Artykuł 2

1. „Wartości dopuszczalne” oznaczają:

- stężenia dwutlenku siarki i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych rozpatrywanych razem zgodnie z tabelą A w załączniku I, oraz
- stężenia pyłów zawieszonych rozpatrywanych osobno zgodnie z tabelą B w załączniku I,

których, w szczególności w celu ochrony zdrowia ludzkiego, nie wolno przekraczać na terytorium Państw Członkowskich w ustalonych okresach czasu i na warunkach ustanowionych w następujących artykułach.

2. „Normy zawartości” oznaczają stężenia dwutlenku siarki i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych w ciągu określonych okresów czasu, które podane są w załączniku II i mają służyć jako:

- długoterminowe środki zapobiegawcze w odniesieniu do zdrowia i środowiska naturalnego,
- punkty odniesienia dla ustanowienia określonych systemów w strefach ustalonych przez Państwa Członkowskie.

#### Artykuł 3

1. Państwa Członkowskie podejmują właściwe środki zapewniające, że począwszy od dnia 1 kwietnia 1983 r. stężenia dwutlenku siarki i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych nie będą przekraczać wartości dopuszczalnych podanych w załączniku I bez uszczerbku dla następujących przepisów.

2. Jeśli Państwo Członkowskie uzna, że zachodzi prawdopodobieństwo, iż pomimo podjętych środków, stężenia dwutlenku siarki i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych mogą po dniu 1 kwietnia 1983 r. przekroczyć w pewnych strefach wartości dopuszczalne podane w załączniku I, powiadomi o tym Komisję przed dniem 1 października 1982 r.

Jednocześnie Państwo Członkowskie prześle Komisji plany stopniowej poprawy jakości powietrza w tych strefach. Plany takie, opracowane na podstawie odpowiednich informacji o charakterze, pochodzeniu i zmianie zanieczyszczenia, opisują w szczególności środki podjęte lub jakie powinny być podjęte jak również procedury wprowadzone w życie lub jakie mają być wprowadzone w życie przez zainteresowane Państwo Członkowskie. Takie środki lub procedury muszą doprowadzić jak najszybciej, najpóźniej do dnia 1 kwietnia 1993 r., do obniżenia stężeń dwutlenku siarki i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych w tych strefach do wartości niższych lub równych wartościom dopuszczalnym podanym w załączniku I.

#### Artykuł 4

1. W strefach, w których zainteresowane Państwo Członkowskie uzna za niezbędne obniżenie lub ograniczenie przewidywanego wzrostu zanieczyszczenia dwutlenkiem siarki i zawieszonymi w powietrzu cząstkami stałymi w wyniku rozwoju, w szczególności lub rozwoju miejskiego i przemysłowego, Państwo Członkowskie ustala, przyjmując jako punkt odniesienia normy zawartości przedstawione w załączniku II, wartości, które muszą być niższe niż wartości dopuszczalne przedstawione w załączniku I.

2. W strefach na swoim terytorium, co do których zainteresowane Państwo Członkowskie uzna, że ich środowisko naturalne powinno podlegać szczególnej ochronie, Państwo Członkowskie ustala wartości, które są generalnie niższe niż normy zawartości przedstawione w załączniku II.

3. Państwa Członkowskie powiadamiają Komisję o takich wartościach, terminach nieprzekraczalnych i harmonogramach ustanowionych dla stref określonych w ust. 1 i 2, jak również o wszelkich właściwych środkach, które podjęły.

#### Artykuł 5

Oprócz przepisów określonych w art. 3 ust. 1 i art. 4 ust. 1, celem podjęcia dalszych środków zapobiegawczych w odniesieniu do ochrony zdrowia i środowiska naturalnego, Państwa Członkowskie podejmują starania, aby osiągnąć normy zawartości w załączniku II, jeśli mierzone stężenia są wyższe od tych wartości.

### Artykuł 6

Państwa Członkowskie tworzą stacje pomiarowe, których zadaniem będzie dostarczanie danych niezbędnych do stosowania niniejszej dyrektywy, szczególnie w strefach, w których zachodzi prawdopodobieństwo osiągnięcia lub przekroczenia wartości dopuszczalnych określonych w art. 3 ust. 1, oraz w strefach określonych w art. 3 ust. 2; stacje muszą być położone w miejscach, w których zanieczyszczenie jest uznawane za największe, a mierzone stężenia są reprezentatywne dla miejscowych warunków.

### Artykuł 7

1. Od wejścia w życie niniejszej dyrektywy Państwa Członkowskie powiadamiają Komisję nie później niż sześć miesięcy po zakończeniu (31 marca) rocznego okresu odniesienia o przypadkach, w których wartości dopuszczalne ustanowione w załączniku I zostały przekroczone i o zanotowanych stężeniach.

2. Powiadamiają one również Komisję, nie później niż rok po zakończeniu rocznego okresu odniesienia, o przyczynach takich przypadków i o środkach, jakie podjęły w celu uniknięcia powtórzenia takich sytuacji.

3. Ponadto Państwa Członkowskie, na wniosek Komisji, przesyłają informacje o stężeniach dwutlenku siarki i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych we wszystkich strefach, jakie wyznaczają na podstawie art. 4 ust. 1 i 2.

### Artykuł 8

Każdego roku Komisja publikuje skrócone sprawozdanie w sprawie stosowania niniejszej dyrektywy.

### Artykuł 9

Stosowanie środków podjętych na mocy niniejszej dyrektywy nie może doprowadzić do znacznego pogorszenia jakości powietrza, jeśli poziom zanieczyszczenia dwutlenkiem siarki i zawieszonymi w powietrzu cząstkami stałymi w okresie wprowadzania w życie niniejszej dyrektywy jest niski w stosunku do wartości dopuszczalnych określonych w załączniku I.

### Artykuł 10

1. Do celów stosowania niniejszej dyrektywy Państwa Członkowskie wykorzystują metody referencyjne dla pobierania próbek i analizy określone w załączniku III albo jakąkolwiek inną metodę pobierania próbek i analizy, w odniesieniu do której wykazują Komisji w regularnych odstępach czasu, że:

— albo zapewnia ona zadowalającą korelację wyników z wynikami uzyskanymi przy użyciu metody referencyjnej;

— albo pomiary dokonane równoległe z metodą referencyjną w szeregu reprezentatywnych stacji wybranych zgodnie z wymogami ustanowionymi w art. 6 dowodzą, że istnieje należyty związek między wynikami uzyskanymi przy użyciu tej metody a wynikami uzyskanymi przy użyciu metody referencyjnej.

2. Bez uszczerbku dla przepisów niniejszej dyrektywy Państwo Członkowskie może także wykorzystywać do podjęcia decyzji Rady w sprawie wniosków Komisji określonych w ust. 4 metody pobierania próbek i analizy ustanowione w załączniku IV i wartości związane z tymi metodami, również ustanowione w załączniku IV, zamiast wartości dopuszczalnych określonych w załączniku I.

3. Państwo Członkowskie, które decyduje się korzystać z przepisów zawartych w ust. 2 musi jednakże dokonywać pomiarów równoległe w szeregu reprezentatywnych stacji pomiarowych wybranych zgodnie z wymogami art. 6, aby zweryfikować zgodność rygorystyczności wartości dopuszczalnych określonych w załączniku IV i I. Wyniki takich równoległych pomiarów, obejmujące szczególnie przypadki, w których wartości dopuszczalne ustanowione w załączniku I zostały przekroczone, a stężenia odnotowane, przesyłane są do Komisji w regularnych odstępach czasu, co najmniej dwa razy w roku, celem włączenia ich do sprawozdania rocznego przewidzianego w art. 8.

4. Po pięciu latach, a w ciągu sześciu lat po upływie terminu 24 miesięcy określonego w art. 15 ust. 1, Komisja przedkłada Radzie sprawozdanie na temat wyników równoległych pomiarów przeprowadzonych zgodnie z ust. 3, uwzględniając w szczególności owe wyniki, jak również konieczność uniknięcia przepisów dyskryminujących, składa wnioski odnoszące się do ust. 2 i załącznika IV. W sprawozdaniu przewidzianym w art. 8 Komisja wskaże, czy odnotowała przypadki, w których wartości dopuszczalne ustalone w załączniku I zostały wielokrotnie znacząco przekroczone.

5. W wybranych miejscach w Państwach Członkowskich i w współpracy z nimi Komisja przeprowadzi badania dotyczące pobierania próbek i analizy dwutlenku siarki, czarnego dymu i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych. Badania te mają na celu w szczególności promocję harmonizacji metod pobierania próbek i analizy tych zanieczyszczeń.

### Artykuł 11

1. W przypadku gdy Państwa Członkowskie ustalają wartości dla stężeń dwutlenku siarki i zawieszonych w powietrzu cząstek stałych w regionach przygranicznych zgodnie z art. 4 ust. 1 i 2, odbywają uprzednio konsultacje. Komisja może uczestniczyć w takich konsultacjach.

2. Jeśli wartości dopuszczalne przedstawione w załączniku I lub wartości określone w art. 4 ust. 1 i 2, w zakresie, w jakim były

objęte konsultacjami zgodnie z ust. 1, zostały lub mogą zostać przekroczone na skutek znacznego zanieczyszczenia, które powstaje lub mogło powstać w innym Państwie Członkowskim, zainteresowane Państwa Członkowskie odbywają konsultacje w celu naprawy takiej sytuacji. Komisja może uczestniczyć w takich konsultacjach.

#### Artykuł 12

Procedura ustanowiona w art. 13 i 14 dotycząca dostosowania niniejszej dyrektywy do postępu technicznego obejmuje późniejszy rozwój referencyjnych metod pobierania próbek i analizy określonych w załączniku 3. Dostosowanie takie nie może prowadzić do żadnej bezpośredniej lub pośredniej modyfikacji obowiązujących wartości stężeń, podanych w załącznikach 1 i 2.

#### Artykuł 13

1. Do celów art. 12 powołuje się Komitet ds. dostosowania niniejszej dyrektywy do postępu naukowo-technicznego, zwany dalej „Komitetem”; w skład Komitetu wchodzi przedstawiciele Państw Członkowskich i przedstawiciel Komisji jako przewodniczący Komitetu.

2. Komitet przyjmuje swój regulamin.

#### Artykuł 14

1. W przypadku powołania się na procedurę ustanowioną w niniejszym artykule przewodniczący zwołuje zebranie Komitetu z własnej inicjatywy albo na wniosek przedstawiciela Państwa Członkowskiego.

2. Przedstawiciel Komisji przedkłada Komitetowi projekt środków, jakie powinny zostać podjęte. Komitet przedstawia swoją opinię na temat tego projektu w terminie ustalonym przez przewodniczącego, uwzględniając stopień pilności sprawy. Decyzje przyjmuje się większością 41 głosów, liczba głosów Państw

Członkowskich jest ważona zgodnie z art. 148 ust. 2 Traktatu. Przewodniczący nie bierze udziału w głosowaniu.

3. Komisja przyjmuje proponowane środki, jeśli są one zgodne z opinią Komitetu.

Jeśli proponowane środki nie są zgodne z opinią Komitetu lub jeśli opinia nie została wydana, Komisja niezwłocznie przedłoży Radzie wniosek w sprawie środków, jakie należy podjąć. Rada podejmuje decyzję kwalifikowaną większością.

Jeśli Rada nie podejmie decyzji w ciągu 3 miesięcy po przedłożeniu jej powyższej propozycji, Komisja przyjmie proponowane środki.

#### Artykuł 15

1. Państwa Członkowskie wprowadzają w życie przepisy ustawodawcze, wykonawcze i administracyjne konieczne do zapewnienia zgodności z niniejszą dyrektywą w ciągu 24 miesięcy od chwili jej ogłoszenia i niezwłocznie powiadomią o tym Komisję.

2. Państwa Członkowskie prześlą Komisji teksty podstawowych przepisów prawa krajowego przyjętych w dziedzinach objętych niniejszą dyrektywą.

#### Artykuł 16

Niniejsza dyrektywa skierowana jest do Państw Członkowskich.

Sporządzono w Brukseli, dnia 15 lipca 1980 r.

W imieniu Rady

J. SANTER

Przewodniczący

## ZAŁĄCZNIK I

## WARTOŚCI DOPUSZCZALNE DLA DWUTLENKU SIARKI I PYŁÓW ZAWIESZONYCH

(Mierzone metodą czarnego dymu)

TABLICA A

**Wartości dopuszczalne dla dwutlenku siarki wyrażone  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  z towarzyszącymi wartościami dla zawieszonych w powietrzu cząstek stałych (mierzonych metodą czarnego dymu<sup>(1)</sup>) wyrażonymi w  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Okres odniesienia	Wartość dopuszczalne dla dwutlenku siarki	Towarzyszące wartości dla zawieszonych w powietrzu cząstek stałych
Rok	80 (mediana średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)	> 40 (mediana średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)
	120 (mediana średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)	≤ 40 (mediana średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)
Zima (od 1 października do 31 marca)	130 (mediana średnich wartości dziennych mierzonych przez całą zimę)	> 60 (mediana średnich wartości dziennych mierzonych przez całą zimę)
	180 (mediana średnich wartości dziennych mierzonych przez całą zimę)	≤ 60 (mediana średnich wartości dziennych mierzonych przez całą zimę)
Rok (złożony z jednostek odpowiadających 24-godzinnym okresom pomiarowym)	250 <sup>(2)</sup> (percentyl 98 ze wszystkich średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)	> 150 (percentyl 98 ze wszystkich średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)
	350 <sup>(2)</sup> (percentyl 98 ze wszystkich średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)	≤ 150 (percentyl 98 ze wszystkich średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)

<sup>(1)</sup> Wyniki pomiarów czarnego dymu przeprowadzonych metodą OECD zostały zamienione na jednostki grawimetryczne określone przez OECD (patrz załącznik III).

<sup>(2)</sup> Państwa Członkowskie muszą podjąć wszelkie właściwe kroki dla zapewnienia, aby wartość ta nie była przekraczana dłużej niż przez trzy kolejne dni. Ponadto, Państwa Członkowskie muszą dołożyć starań w celu zapobiegania i ograniczania takich przypadków, w których wartość ta byłaby przekraczana.

TABLICA B

**Wartości dopuszczalne dla zawieszonych w powietrzu cząstek stałych (mierzonych metodą czarnego dymu <sup>(1)</sup>) wyrażone w  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** 

Okres odniesienia	Wartość dopuszczalna dla zawieszonych w powietrzu cząstek stałych
Rok	80 (mediana średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)
Zima (od 1 października do 31 marca)	130 (mediana średnich wartości dziennych mierzonych przez całą zimę)
Rok (złożony z jednostek odpowiadających 24-godzinnym okresom pomiarowym)	250 <sup>(2)</sup> (percentyl 98 ze wszystkich średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)

<sup>(1)</sup> Wyniki pomiarów czarnego dymu przeprowadzonych metodą OECD zostały zamienione na jednostki grawimetryczne określone przez OECD (patrz załącznik III).

<sup>(2)</sup> Państwa Członkowskie muszą podjąć wszelkie właściwe kroki dla zapewnienia, aby wartość ta nie była przekraczana dłużej niż przez trzy kolejne dni. Ponadto Państwa Członkowskie muszą dołożyć starań w celu zapobiegania i ograniczania takich przypadków, w których wartość ta byłaby przekraczana.

## ZAŁĄCZNIK II

**NORMY ZAWARTOŚCI DLA DWUTLENKU SIARKI I ZAWIESZONYCH W POWIETRZU CZĄSTEK STAŁYCH**

(mierzone metodą czarnego dymu)

## TABLICA A

**Normy zawartości dla dwutlenku siarki wyrażone w  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** 

Okres odniesienia	Normy zawartości dla dwutlenku siarki
Rok	40 do 60 (średnia arytmetyczna ze średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)
24 godziny	100 do 150 (średnia wartość dzienna)

## TABLICA B

**dla zawieszonych w powietrzu cząstek stałych wyrażone w  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  <sup>(1)</sup>**

Okres odniesienia	Normy zawartości dla zawieszonych w powietrzu cząstek stałych
Rok	40 do 60 (średnia arytmetyczna ze średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)
24 godziny	100 do 150 (średnia wartość dzienna)

<sup>(1)</sup> Wyniki pomiarów czarnego dymu przeprowadzonych metodą OECD zostały zamienione na jednostki grawimetryczne określone przez OECD (patrz załącznik III).

## ZAŁĄCZNIK III

**METODY REFERENCYJNE POBIERANIA PRÓBEK I ANALIZY STOSOWANE W KONTEKŚCIE NINIEJSZEJ DYREKTYWY****A. DWUTLENEK SIARKI**

W metodzie referencyjnej pobierania próbek do oznaczania dwutlenku siarki wykorzystuje się sprzęt określony w międzynarodowej normie ISO-4219, pierwsze wydanie 1979/09/115. Okresem pobierania próbek jest zwykle okres 24-godzinny.

Metoda referencyjna dla analiz jest szczegółowo opisana w załączniku V; oparto ją na projekcie międzynarodowej normy ISO DP-6767, skorygowanej w lutym 1979 r.: „Jakość powietrza — oznaczanie stężenia masowego dwutlenku siarki w otaczającym powietrzu — tetrachlorortęcian/pararozanilina”. Ta metoda analizy jest oparta na zasadzie reakcji kolorymetrycznej z pararozaniliną.

**B. ZAWIESZONE W POWIETRZU CZĄSTKI STAŁE**

Dla oznaczenia czarnego dymu i jego zamiany na jednostki grawimetryczne, za metodę referencyjną uznaje się metodę, która została znormalizowana przez grupę roboczą OECD ds. metod pomiaru skażenia powietrza i technik pomiarowych (1964).

Do celów powyższych metod, znormalizowanych odpowiednio przez ISO i OECD, uznaje się za autentyczne wersje językowe opublikowane przez te organizacje wraz z innymi wersjami, których zgodność z wyżej wymienionymi zostanie poświadczona przez Komisję.

---



## ZAŁĄCZNIK IV

**WARTOŚCI DOPUSZCZALNE DLA DWUTLENKU SIARKI I ZAWIESZONYCH W POWIETRZU CZĄSTEK STAŁYCH (MIERZONYCH METODĄ GRAWIMETRYCZNĄ) STOSOWANE W KONTEKŚCIE ART. 10 UST. 2**

TABLICA A

**Wartości dopuszczalne dla dwutlenku siarki wyrażone w  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Okres odniesienia	Wartości dopuszczalne dla dwutlenku siarki
Rok	140 (średnia arytmetyczna wartości mierzonych w odstępach 30-minutowych przez cały rok)
Rok (złożony z jednostek odpowiadających 30-minutowym okresom pomiarowym)	400 (percentyl 95 ze wszystkich wartości mierzonych w odstępach 30-minutowych przez cały rok)

TABLICA B

**Wartości dopuszczalne dla zawieszonych w powietrzu cząstek stałych (mierzonych metodą grawimetryczną opisaną poniżej w ppkt ii) wyrażone w  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Okres odniesienia	Wartości dopuszczalne dla dwutlenku siarki
Rok	150 (średnia arytmetyczna ze średnich wartości dziennych mierzonych przez cały rok)
Rok (złożony z jednostek odpowiadających 30-minutowym okresom pomiarowym)	300 (percentyl 95 ze wszystkich dziennych wartości mierzonych przez cały rok)

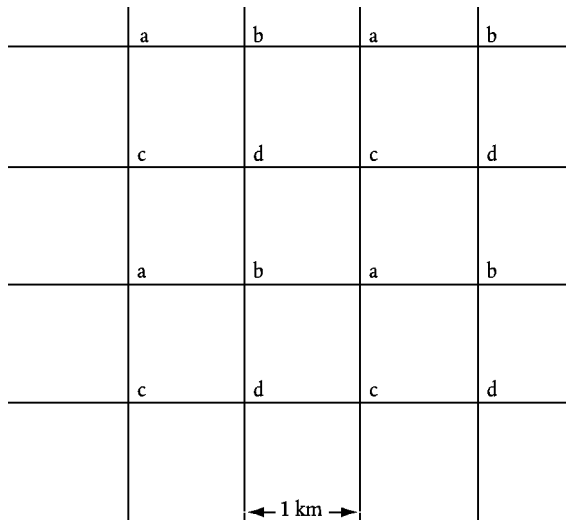
**Istnieją następujące metody pobierania próbek i analizy stosowane w kontekście art. 10 ust. 2 w odniesieniu do:**

**i) dwutlenku siarki**

— *Metoda pobierania próbek:* stosowane są stacje pomiarowe umożliwiające „losowe” pobieranie próbek, rozmieszczone w siatce, której rozkład przedstawiono na rysunku 1. W każdym punkcie siatki pobiera się co najmniej 13 próbek rocznie w dniach roboczych między godz. 8 a 16. Różne próbki pobierane są przez w sposób ciągły przez 30 minut w regularnych odstępach czasu przez cały rok, na przykład w sposób następujący:

Pierwszego dnia pobiera się próbki w punktach oznaczonych lit. a na rysunku 1, drugiego dnia w punktach oznaczonych lit. b, trzeciego dnia w punktach oznaczonych lit. c, a czwartego dnia w punktach oznaczonych lit. d. Pobieranie próbek powtarza się dla każdego punktu w odstępach czterech tygodni dla różnych wybranych „losowo” okresów 30-minutowych.

- Okres oceny: jeden rok,
- liczba punktów: 16 w siatce,
- czas pobierania próbek: 30-minut w sposób ciągły między godz. 8 a 16 w dni robocze,
- liczba próbek pobieranych w każdym punkcie: co najmniej 13,
- liczba próbek ogółem: co najmniej 208



Rysunek 1

**Schemat pobierania próbek**

— *Metoda analizy*: metoda referencyjna przedstawiona w załączniku III. Stosuje się procedurę przedstawioną w art. 10 ust. 1.

**ii) Zawieszone w powietrzu cząstki stałe**

— *Metoda pobierania próbek*:

1. Pyły zawieszone zbierane są na filtrze, wykonanym z membrany albo waty szklanej.
2. System pobierania próbek składa się z:
  - filtra,
  - podpory filtra,
  - pompy,
  - gazomierza objętościowego.
3. System pobierania próbek nie obejmuje urządzenia frakcjonującego.
4. Czas pobierania próbek wynosi 24 godziny.
5. Filtr jest chroniony przed bezpośrednim osadzaniem się cząsteczek oraz przed bezpośrednim wpływem warunków atmosferycznych.
6. Filtry powinny posiadać sprawność powyżej 99 % dla cząsteczek o średnicy aerodynamicznej 0,3 µm.
7. Prędkość przepływu powietrza na powierzchni filtra wynosi między 33 i 55 cm/s. włącznie. Zmniejszenie prędkości w całym okresie pobierania próbki nie może przekroczyć 5 % w przypadku filtrów z watą szklaną i 25 % w przypadku filtrów z membraną.
8. Liczba próbek pobranych w ciągu roku musi wynosić co najmniej 100, równomiernie rozłożonych w całym tym okresie.

— *Metoda analizy*:

- a) Analizy dokonuje się przez ważenie.
- b) 1. Filtry membranowe należy klimatyzować przed pobraniem i po pobraniu próbek, przetrzymując je w stałej temperaturze między 90 i 100 °C przez dwie godziny, a następnie przechowując je w suszarce przez dwie godziny przed ważeniem.
- b) 2. Filtry z waty szklanej należy klimatyzować przed pobraniem i po pobraniu próbek, przetrzymując je przez okres 24 godzin w temperaturze 20 °C i 50 % wilgotności względnej przed ważeniem.

## ZAŁĄCZNIK V

## REFERENCYJNA METODA ANALIZY DLA DWUTLENKU SIARKI

**Jakość powietrza — Oznaczenie stężenia masowego dwutlenku siarki w powietrzu — metoda tetrachlorortęcianu/pararozaniliny**

## 1. ZAKRES STOSOWANIA

Niniejszy projekt normy międzynarodowej określa metodę spektrofotometryczną dla oznaczenia stężenia masowego dwutlenku siarki w powietrzu. Norma obejmuje metody pobierania próbek i analizy.

## 2. OBSZAR ZASTOSOWANIA

Przy pomocy procedury określonej w niniejszej normie można oznaczyć stężenia dwutlenku siarki w powietrzu między 7 a 1 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

*Uwaga*

Jeżeli trzeba oznaczyć wyższe stężenia, można zmierzyć wielokrotności roztworu próbnego lub mniejsze próbki powietrza niż określone w niniejszej normie. W takim przypadku należy zmierzyć sprawność absorpcji badanych stężeń.

Eliminuje się lub ogranicza zakłócenia powodowane przez metale ciężkie, tlenki azotu, ozon i zredukowane związki siarki (np. siarkowodór i merkaptany). Nie występują zakłócenia powodowane obecnością kwasu siarkowego i siarczanów. Nie stwierdzono doświadczalnie zakłóceń wywołanych przez tritlenek siarki, ponieważ zostaje on prawdopodobnie uwodniony do kwasu siarkowego w roztworze absorpcyjnym.

## 3. ZASADA

Zmierzoną próbkę powietrza przepuszcza się przez roztwór tetrachlorortęcianu sodu, a dwutlenek siarki obecny w powietrzu zostaje zaabsorbowany poprzez utworzenie kompleksu dichlorosiarczynortęcianu.

Roztwór próbki poddaje się działaniu roztworu kwasu amidosulfonowego w celu zniszczenia anionów azotynowych utworzonych przez tlenki azotu obecne w powietrzu. Następnie poddaje się go działaniu roztworu formaldehydu i bielonej kwasem pararozaniliny zawierającej kwas fosforowy w celu uzyskania odczynu  $\text{pH} = 1,6 \pm 0,1$ .

Pararozanilina, formaldehyd i anion wodorosiarczynowy reagują tworząc intensywnie zabarwiony kwas pararozanilinowo-metylo-sulfonowy, który zachowuje się jak dwukolorowy wskaźnik ( $\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$  przy  $\text{pH} = 1,6 \pm 0,1$ ).

Stężenie dwutlenku siarki odczytuje się z krzywej wzorcowej sporządzonej na podstawie mieszanek gazów kalibrujących (6.3.1). W zależności od dostępnego w laboratorium sprzętu, w niektórych przypadkach do celów rutynowych kontroli może być wygodne zastąpienie mieszanek gazów kalibrujących roztworami wodorosiarczyny sodu o znanym stężeniu. Jednakże procedura ta powinna być stosowana tylko po odpowiedniej kalibracji.

## 4. ODCZYNNIKI

## 4.1. Wszystkie odczynniki powinny mieć jakość analityczną.

O ile nie wskazano inaczej, odniesienia do wody oznaczają wodę destylowaną. Woda musi być pozbawiona wszelkich utleniaczy i powinna być najlepiej dwukrotnie destylowana w całości szklanej aparaturze.

## 4.2. Roztwór absorpcyjny: 0,04 mol/litr tetrachlorortęcianu sodu (TCM).

Rozpuścić 10,9 g chlorku rtęci (II), 4,7 g chlorku sodu i 0,07 g soli disodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego w wodzie i dopełnić do 1 litra.

Roztwór jest trwały przez kilka miesięcy, a po wytrąceniu się osadu powinien zostać usunięty.

#### Uwagi

1. Ilość dodanego kwasu etylenodiaminotetraoctowego eliminuje ewentualne zakłócenia wywołane przez metale ciężkie do zawartości 60 µg żelaza (III), 10 µg manganu (II), 10 µg chromu (III), 10 µg miedzi (II) i 22 µg wanadu (V) w 10 ml roztworu absorpcyjnego.
2. Roztwór jest silnie trujący i należy się z nim odpowiednio obchodzić. Metoda odzysku rtęci po analizie podana jest w załączniku C. Jeżeli jakakolwiek ilość roztworu absorpcyjnego dostanie się na skórę, należy ją bezzwłocznie przepłukać wodą.

#### 4.3. Kwas solny, 1 mol/l

Rozcieńczyć 86 ml stężonego kwasu solnego HCl ( $\rho = 1,19$  g/ml) do 1 litra.

#### 4.4. Chlorowodorek pararozaniliny, roztwór podstawowy 0,2 %

Rozpuścić 0,2 g chlorowodoru pararozaniliny  $C_{13}H_{17}N_3 \cdot HCl$  w 100 ml kwasu solnego (4.3).

#### Uwaga

Chlorowodorek pararozaniliny wykorzystany do sporządzenia roztworu podstawowego musi posiadać czystość wyższą niż 95 % (patrz załącznik D) i wykazywać maksymalną absorpcję = 540 nm w roztworze buforowym kwas octowy — octan sodu (0,1 mol/l). Ponadto absorpcja ślepego odczynnika nie powinna przekraczać 0,10, w przypadku gdy ślepa próba przygotowywana jest zgodnie z procedurą opisaną w sekcji 6.2.

Odczynniki niespełniające tych wymogów należy odrzucić lub oczyścić. Oczyszczanie można uzyskać przez krystalizację lub ekstrakcję (patrz załącznik D).

#### 4.5. Kwas fosforowy, 3 mol/l

Rozcieńczyć 205 ml stężonego kwasu fosforowego  $H_3PO_4$  ( $\rho = 1,69$  g/ml) wodą do 1 litra.

#### 4.6. Roztwór odczynnikowy pararozaniliny

Odmierzyć pipetą 20 ml roztworu podstawowego chlorowodoru pararozaniliny (4.4) i 25 ml kwasu fosforowego (4.5) do 250-mililitrowej kolby miarowej i dopełnić wodą do oznaczenia.

Ten odczynnik jest trwały przez kilka miesięcy pod warunkiem przechowywania w ciemności.

#### 4.7. Formaldehyd, roztwór roboczy

Odmierzyć pipetą 5 ml 40-procentowego roztworu formaldehydu HCHO do 1-litrowej kolby miarowej i dopełnić wodą do oznaczenia. Sporządzać codziennie.

#### 4.8. Kwas amidosulfonowy, 0,6 %, roztwór roboczy

Rozpuścić 0,6 g kwasu amidosulfonowego  $NH_2SO_3H$  w 100 ml wody. Roztwór ten jest trwały przez kilka dni pod warunkiem braku dostępu powietrza.

#### 4.9. Wodorosiarczyn sodu. Roztwór podstawowy.

Rozpuścić 0,3 g wodorosiarczynu sodu  $Na_2S_2O_5$  w 500 ml świeżo przegotowanej i ochłodzonej wody destylowanej (najlepiej woda podwójnie destylowana i odpowietrzona). Roztwór zawiera od 320 do 400 µg równoważników dwutlenku siarki na mililitr. Rzeczywiste stężenie oznacza się przez dodanie nadmiaru jodu do podwielokrotności roztworu i miareczkując go ponownie mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu (patrz załącznik B).

Roztwór jest nietrwały.

#### 4.10. Wodorosiarczyn sodu. Roztwór mianowany.

Natychmiast po mianowaniu roztworu podstawowego wodorosiarczynu sodu (4.9) odmierzyć pipetą 2,0 ml roztworu do 100-mililitrowej kolby miarowej i dopełnić do oznaczenia roztworem tetrachlorortęcianu sodu (4.2).

Roztwór jest trwały przez 30 dni przy przechowywaniu w temperaturze 5 °C. W temperaturze pokojowej jego trwałość wyniesie tylko jeden dzień.

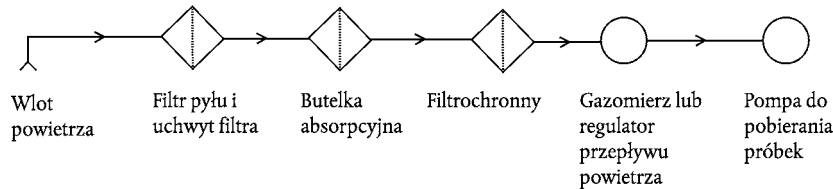
## 5. APARATURA

## 5.1. Sprzęt do pobierania próbek

Sprzęt wykorzystywany do pobierania próbek określony jest normą ISO/DIS 4219, Jakość Powietrza — Oznaczenie związków gazowych w powietrzu — Sprzęt do pobierania próbek, jak przedstawiono na rysunku 1.

Rysunek 1

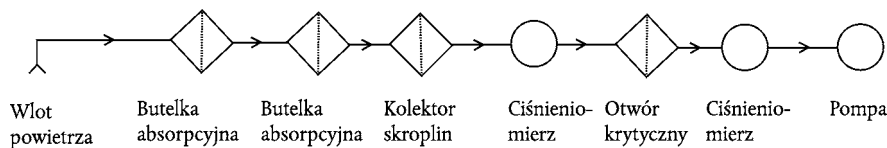
## Diagram blokowy sprzętu do pobierania próbek



Zamiast gazomierza można zastosować igłę lekarską jako otwór krytyczny w komorze termostaticznej. W tym przypadku pompa musi być w stanie osiągać ciśnienie  $\rho_d/\rho_u \leq 0,5$ , gdzie  $\rho_d$  i  $\rho_u$  oznaczają ciśnienie odpowiednio przed i za igłą (patrz 5.5).

Rysunek 2

Sprzęt pokazany jest na rysunku 2.



## 5.2. Butelki absorpcyjne

Odpowiednie butelki absorpcyjne powinny posiadać sprawność absorpcji dwutlenku siarki co najmniej 95 %. Przykłady odpowiednich butli absorpcyjnych podane są w załączniku A.

Sprawność absorpcyjna jest różna w zależności od geometrii butelki, wielkości pęcherzyków gazu i czasu ich kontaktu z roztworem. Można ją oznaczyć przez włożenie drugiej butelki z serii do pierwszej w instalacji do pobierania próbek i odniesienie ilości dwutlenku siarki zmierzonego w pierwszej butelce do sumy ilości dwutlenku siarki w obu butelkach. Przy pracy z miniaturowymi butelkami w warunkach opisanych w sekcji 6.1 sprawność absorpcyjna wyniosła powyżej 98 %.

Użycie mieszaniny dwutlenku siarki i powietrza do kalibracji, jak opisano w pkt 6.3.1, automatycznie daje sprawność absorpcyjną instalacji.

## 5.3. Absorber siarkowodoru

Szklana rurka wypełniona watą szklaną, impregnowaną roztworem zawierającym 0,5 % siarczanu srebra  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  oraz 2,5 % wodorosiarczanu potasu  $\text{KHSO}_4$ . Impregnacji dokonuje się poprzez dwukrotne przepuszczenie roztworu przez rurkę, a następnie suszenie waty szklanej przez ogrzewanie jej w strumieniu azotu.

## 5.4. Butelki do próbek

Butelki polietylenowe, o pojemności 100 ml, do przenoszenia wystawionych na działanie czynników atmosferycznych roztworów absorpcyjnych do laboratorium.

## 5.5. Manometr

Dwa manometry o dokładności 1 000 Pa, do mierzenia ciśnienia przy zastosowaniu krytycznego otworu zamiast gazomierza.

#### 5.6. Spektrofotometr lub kolorymetr

Spektrofotometr lub kolorymetr odpowiedni do pomiaru absorbancji przy długości fali ok. 550 nm. W przypadku spektrofotometru należy stosować długość fali 548 nm. W przypadku kolorymetru maksymalna transmitancja filtru powinna wynosić ok. 550 nm. Przy użyciu aparatury posiadającej większą szerokość pasma widmowego niż 20 nm mogą pojawić się problemy z odczytnikiem ślepych.

Przy mierzeniu absorbancji należy stosować te same naczynia i roztwory mianowane. Przy stosowaniu więcej niż jednego naczynia muszą być one dopasowane pod względem spektrofotometrycznym.

### 6. PROCEDURA

#### 6.1. Pobieranie próbek

Przenieść 10 ml roztworu tetrachlorortęcianu sodu (4.2) do butelki absorpcyjnej i wprowadzić do instalacji do pobierania próbek (rysunek 1). Chronić roztwór absorpcyjny przed bezpośrednim nasłonecznieniem w czasie pobierania próbek osłaniając butelkę absorpcyjną odpowiednim materiałem, np. folią aluminiową, w celu zapobiegania rozkładowi. Okres i szybkość przepływu zasysanej powietrza zależy od stężenia dwutlenku siarki.

Przy butelkach miniaturowych szybkość przepływu powinno wynosić między 0,5 l/min do 1 l/min. Minimalna ilość zasysanego powietrza powinna wynosić 25 litrów.

Aby otrzymać najlepsze rezultaty, szybkość przepływu i czas pobierania próbek należy tak dobrać, aby uzyskać absorpcję 0,5 do 3,0 µg (0,2 do 1,2 µl w temperaturze 25 °C i 101,325 kPa) dwutlenku siarki na ml roztworu absorpcyjnego.

Jeżeli podejrzewa się, iż powietrze zawiera siarkowodór, należy go usunąć przy pomocy absorbera siarkowodoru (5.3). Umieścić absorber między filtrem pyłu i butelką absorpcyjną.

Po pobraniu próbki oznaczyć objętość powietrza oraz odnotować temperaturę i ciśnienie atmosferyczne (7.1, uwaga). Jeżeli próbka musi być przechowywana przez okres dłuższy niż 24 godziny przed analizą, należy ją przetrzymać w temperaturze 5 °C.

#### Uwaga

Jeżeli w roztworze próbki wytrąca się osad, spowodowane jest to prawdopodobnie reakcją Hg II ze zredukowanym związkiem siarki. Przed analizą usunąć osad poprzez filtrowanie lub odwirowanie.

#### 6.2. Analiza

Po pobraniu próbki należy pozostawić na co najmniej 20 minut, aby umożliwić rozkład przechwyconego ozonu. Następnie przenieść roztwór próbki ilościowo do 25-mililitrowej kolby miarowej, używając ok. 5 ml wody do przepłukania.

Przygotować ślepą próbę przez dodanie 10 ml roztworu absorpcyjnego niewystawionego na działanie czynników atmosferycznych (4.2) do 25-mililitrowej kolby miarowej, dodać odczynniki zgodnie z opisem poniżej i odczytać absorbancję w stosunku do wody destylowanej przy użyciu 10-milimetrowych naczyń. Porównać tę wartość z odczytem dla ślepej próby otrzymanym przy sporządzaniu krzywej kalibracji. Różnice ponad 10 % między dwiema wartościami wskazują na zanieczyszczenie wody destylowanej lub odczynników albo ich rozkład, w którym to przypadku należy sporządzić nowe odczynniki.

Dodać 1 ml roztworu kwasu amidosulfonowego (4.8) do każdej kolby i pozostawić na 10 minut, aby umożliwić zajście reakcji w celu zniszczenia azotanu z tlenków azotu. Następnie precyzyjnie odmierzyć pipetą 2 ml roztworu formaldehydu (4.7) i 5 ml odczynnika pararozaniliny (4.6) i wprowadzić do kolb. Dopełnić do oznaczenia świeżo przegotowaną i schłodzoną wodą destylowaną oraz przechowywać w stałej temperaturze 20 °C. Po czasie 30 do 60 minut zmierzyć absorbancję próbki i ślepej próby z wodą destylowaną w naczyniu wzorcowym.

Nie zostawiać zabarwionego roztworu w naczyniu, ponieważ na jego ściankach odłoży się warstewka barwnika.

#### Uwaga

Takie same odstępy czasowe, np. jedna minuta, między dodawaniem poszczególnych odczynników zapewniają lepszą odtwarzalność powstawania koloru.

Roztwory o absorbancjach przekraczających absorbancję najwyższych stężeń wykorzystanych do kalibracji można rozcieńczyć ślepych odczynnikami do sześciu razy w celu uzyskania odczytu mieszczącego się w skali. Jednakże odczyt ten ma charakter jedynie indykacyjny w granicach  $\pm 10\%$  prawdziwej wartości absorbancji.

### 6.3. Kalibracja

#### 6.3.1. Kalibracja mieszaniną dwutlenku siarki i powietrza

Mieszaniny dwutlenku siarki i powietrza sporządza się zgodnie z normą ISO/DIS 6349.

W celu sporządzenia krzywej wzorcowej, która stanowi wykres absorpcji w stosunku do stężenia dwutlenku siarki, potrzebne są co najmniej cztery różne poziomy stężenia dwutlenku siarki w zakresie zaleconym w sekcji 2.

Procedurę pobierania próbek i procedurę analityczną, opisane odpowiednio w pkt 6.1 i 6.2, stosuje się do każdej kalibracyjnej mieszaniny gazów. Wartości absorpcji wykreśla się w stosunku do danych stężeń dwutlenku siarki i sporządza krzywą wzorcową.

#### 6.3.2. Kalibracja za pomocą roztworu wodorosiarczynu sodu

Przenieść za pomocą pipety odmierzone ilości mianowanego roztworu wodorosiarczynu sodu (4.10), 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 ml do szeregu 25-mililitrowych kolb miarowych. Dodać odpowiednie ilości roztworu tetrachlorortęcianu sodu (4.2) do każdej kolby, aby uzyskać objętość ok. 10 ml. Następnie dodać odczynniki, jak opisano w pkt 6.2. Zmierzyć absorpcje z wodą destylowaną w naczyniu wzorcowym. Dla większej precyzji należy stosować kąpiel stałotemperaturową. Temperatura w czasie kalibracji nie powinna różnić się od temperatury w czasie analizy o więcej niż  $\pm 1$  °C.

Wykreślić absorpcje roztworów (jako rzędne) w stosunku do mikrogramów dwutlenku siarki obliczonych zgodnie z załącznikiem B. Uzyskuje się zależność liniową. Punkt przecięcia z osią pionową linii najlepiej odzwierciedlającej położenie punktów mieści się zazwyczaj w zakresie 0,02 jednostek absorpcji próby ślepej (zero) w przypadku użycia naczyń o pojemności 10 ml. Ocenić współczynnik kalibracji (odwrotność współczynnika nachylenia linii). Ten współczynnik kalibracji można wykorzystać do obliczania wyników, pod warunkiem iż nie wystąpią żadne znaczące zmiany w temperaturze lub odczynie pH. Zaleca się co najmniej jedną próbę kontrolną na serię oznaczeń w celu zapewnienia wiarygodności tego współczynnika.

## 7. SPOSÓB WYRAŻENIA WYNIKÓW

### 7.1. Obliczenia

Obliczyć stężenie masowe dwutlenku siarki w następujący sposób:

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

gdzie:

$\text{SO}_2$  = stężenie masowe dwutlenku siarki w mikrogramach na metr sześcienny

f = współczynnik kalibracji (patrz 6.3.2)

$a_s$  = absorpcja roztworu próbki

$a_b$  = absorpcja ślepej próby

V = objętość pobieranego powietrza, w metrach sześciennych

*Uwaga*

Jeżeli niezbędne jest stężenie masowe dwutlenku siarki w warunkach wzorcowych (25 °C, 1 bar), objętość pobieranego powietrza V trzeba zastąpić wartością odpowiadającą objętością w warunkach wzorcowych  $V_R$ :

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

gdzie:

p = ciśnienie barometryczne, w barach

T = temperatura próbki powietrza, w °C.

**7.2. Granica wykrywalności**

Granica wykrywalności dla dwutlenku siarki w 10 ml roztworu próbki tetrachlorortęcianu sodu wynosi między 0,2 i 1,0  $\mu\text{g}$  (na podstawie dwukrotnego odchylenia standardowego). Odpowiada to stężeniom masowym dwutlenku siarki między 7 i 33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0,02-0,011 części na milion) w próbce powietrza o objętości 30 litrów (np. jednogodzinne pobieranie próbek w tempie 0,5 l/min).

**7.3. Dokładność**

Dla różnych stężeń dwutlenku siarki dokładność metody nie została jeszcze określona w żadnym stopniu, jak również nie jest znana bezwzględna sprawność pobierania próbek dla różnych możliwych instalacji i badań.

Względne odchylenie standardowe porównywalnej metody tetrachlorortęcianu sodu przy powtarzaniu ustalono na 17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dla stężenia 1 000  $\mu\text{m}^3$ .

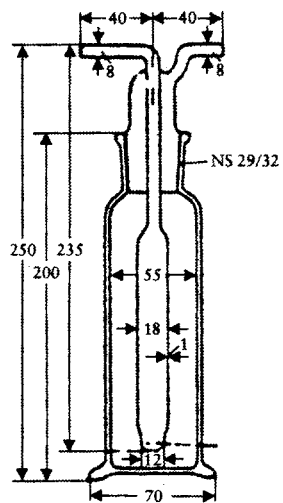
**8. BIBLIOGRAFIA**

- (<sup>1</sup>) H. C. MCKee, R. E. Childers, O. Saenz: Collaborative Study Of Reference Method for Determination of Sulphur Dioxide in the Atmosphere (Pararosalinine Method). Kontrakt CPA 70-40, Projekt SwRI 21-2811. Agencja Ochrony Środowiska, Research Triangle Park, N. C., wrzesień 1971 r.
-



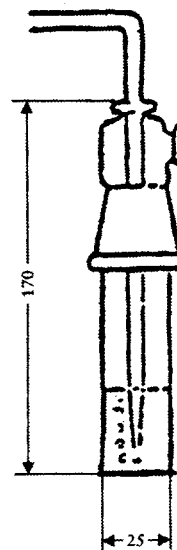
## ZAŁĄCZNIK A

## MODELE ABSORBERÓW



Kolba Muenkego

75 ml, cztery otwory, jeden w dnie,  
każdy  $\varnothing$  1,5



Butelka miniaturowa

## ZAŁĄCZNIK B

## MIANOWANIE ROZTWORU PODSTAWOWEGO WODOROSIARCZYNU SODU (4.9)

B.1. **Odczynniki**B.1.1. *Roztwór jodu, 0,05 mol/l**Roztwór podstawowy*

Odważyć 12,7 g jodu I<sub>2</sub> do 250-mililitrowej zlewki, dodać 40 g jodku potasu KI oraz 25 ml wody. Mieszać aż do rozpuszczenia i przelać roztwór ilościowo do 1-litrowej kolby miarowej. Rozcieńczyć do oznaczenia wodą.

B.1.2. *Roztwór roboczy jodu, ok. 0,005 mol/l*

Rozcieńczyć 50 ml podstawowego roztworu jodu (B.1.1) do 500 ml wodą.

B.1.3. *Skrobiowy roztwór wskaźnika, 0,2 %*

Utrzeć 0,4 g rozpuszczalnej skrobi i 0,002 g jodku rtęci (II) HgI<sub>2</sub> (konserwant) z niewielką ilością wody i powoli dodawać pastę do 200 ml wrzącej wody. Gotować aż do uzyskania klarownego roztworu, schłodzić i przelać do butelki ze szklanym korkiem.

B.1.4. *Roztwór tiosiarczanu sodu, ok. 0,1 mol/l*

Rozpuścić 25 g tiosiarczanu sodu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O w 1 litrze świeżo przygotowanej, destylowanej wody i dodać 0,1 g węglanu sodu do roztworu. Przed mianowaniem zostawić roztwór na jeden dzień.

Do mianowania odważyć 1,5 g jodanu potasu KIO<sub>3</sub> klasy wzorcowej wysuszonego w temperaturze 180 °C i wprowadzić do 500-mililitrowej kolby miarowej oraz rozcieńczyć do oznaczenia wodą. Do 500-mililitrowej kolby z jodem dodać pipetą 50 ml roztworu jodanu. Dodać 2 g jodku potasu i 10 ml rozcieńczonego w stosunku 1: 10 stężonego kwasu solnego. Zakorkować kolbę. Po pięciu minutach miareczkować roztworem tiosiarczanu sodu do uzyskania jasnożółtego koloru. Dodać 5 ml wskaźnika skrobiowego i dokończyć miareczkowanie. W następujący sposób obliczyć stężenie molowe roztworu tiosiarczanu sodu:

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

B.1.4. *Roztwór tiosiarczanu sodu, ok. 0,01 mol/l*

Rozcieńczyć 50,0 ml roztworu tiosiarczanu sodu (B.1.4) do 500 ml wodą i zamieszać. Roztwór nie jest trwały i musi być sporządzany na świeżo w dniu, w którym ma zostać użyty poprzez rozcieńczenie mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu (B.1.4).

B.2. **Procedura**

Dodać 25 ml wody do 500-mililitrowej kolby, pipetą odmierzyć 50 ml roztworu jodu (B.1.2) i wprowadzić do kolby (oznaczonej tu jako kolba A/ślepa próba). Odmierzyć pipetą 25 ml roztworu podstawowego wodorosiarczyny sodu (4.9) i wprowadzić do drugiej 500-mililitrowej kolby (oznaczonej jako kolba B/próbka), następnie odmierzyć i wprowadzić do niej 50 ml roztworu jodu. Zakorkować kolby i pozostawić na 5 minut w celu umożliwienia zajścia reakcji. Biuretą zawierającą roztwór tiosiarczanu sodu (B.1.5) miareczkować każdą kolbę po kolei do uzyskania jasnożółtego koloru. Następnie dodać 5 ml roztworu wskaźnika skrobiowego (B.1.3) i kontynuować miareczkowanie aż do zniknięcia koloru niebieskiego. Obliczyć stężenie dwutlenku siarki w roztworze podstawowym wodorosiarczyny sodu (4.9):

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

- A = objętość roztworu tiosiarczanu sodu (B.1.5) wymagana do miareczkowania ślepej próby, w mililitrach
- B = objętość roztworu tiosiarczanu sodu (B.1.5) wymagana do miareczkowania próbki, w mililitrach
- M = molarność roztworu tiosiarczanu sodu (= 0,01)
- K = mikrociężar równoważnikowy dla dwutlenku siarki = 32,030
- V = mierzony roztwór podstawowy wodorosiarczynu sodu, w mililitrach

Stężenie dwutlenku siarki w roztworze mianowanym wodorosiarczynu (4.10) ustala się dzieląc wynik przez 50.

---

## ZAŁĄCZNIK C

## USUWANIE RTĘCI Z POZOSTAŁOŚCI ROZTWORÓW

Niniejszy załącznik opisuje metodę usuwania rtęci z pozostałości roztworów otrzymanych przy stosowaniu roztworu absorpcyjnego (4.2)

**C.1. Odczynniki**

- C.1.1. Roztwór wodorotlenku sodu, ok. 400 g NaOH na litr
- C.1.2. Nadtlenek wodoru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ok. 30 %, jakość techniczna
- C.1.3. Siarczek sodu Na<sub>2</sub>S· 9H<sub>2</sub>O, jakość techniczna

**C.2. Procedura**

Zebrać w pojemniku polietylenowym o pojemności ok. 50 litrów pozostałości roztworów, w których zawartość rtęci jest zbyt wysoka, aby można je było wylać do zlewu. Kiedy objętość zebranych pozostałości osiągnie ok. 40 litrów, dodać w następującej kolejności, ciągle mieszając przy pomocy pęcherzyków powietrza przepuszczanych przez roztwór, objętość roztworu wodorotlenku sodu (C.1.1) wystarczającą do neutralizacji, powiększoną o 400 ml. Dodać 100 g siarczku sodu (C.1.3) i po 10 minutach powoli 400 ml roztworu nadtlenku wodoru (C.1.2).

Pozostawić mieszaninę na 24 godziny, a następnie odlać i usunąć sklarowaną ciecz. Przenieść pozostałość do innego pojemnika.

---

## ZAŁĄCZNIK D

## WŁAŚCIWOŚCI I OCZYSZCZANIE CHLOROWODORKU PARAROZANILINY

D.1. **Badanie czystości odczynnika**

Rozcieńczyć 1 ml roztworu pararozaniliny (4.4) do 100 ml wodą destylowaną. Przełać 5 ml do 50-mililitrowej kolby miarowej i dodać 5 ml 0,1 M roztworu buforowego kwasu octowego — octanu sodu. Rozcieńczyć do oznaczenia wodą i zamieszać.

Odczekać 1 godzinę, a następnie zmierzyć absorbancję roztworu w spektrofotometrze przy długości fali 540 nm w 10-milimetrowym naczyniu.

Obliczyć stężenie pararozaniliny w następujący sposób:

$$\% \text{ pararozaniliny} = \frac{\text{absorbancja} \times K}{100 \text{ mg}}$$

gdzie:

$K = 21\,300$ .

Jeżeli czystość pararozaniliny wynosi poniżej 95 %, odczynnik trzeba oczyścić jedną z procedur opisanych w D.2 i D.3.

D.2. **Oczyszczenie przez ekstrakcję**

W 250-mililitrowym rozdzielaczu zrównoważyć po 100 ml butanolu i 1 M HCl. Odważyć 0,1 g chlorowodoru pararozaniliny i wprowadzić do zlewki. Dodać 50 ml zrównoważonego kwasu i zostawić na kilka minut. Dodać 50 ml zrównoważonego butanolu do 125-mililitrowego rozdzielacza. Przełać roztwór kwasu zawierający barwnik do rozdzielacza i ekstrahować. Fioletowe zanieczyszczenie przejdzie w fazę organiczną. Przenieść dolną (wodną) fazę do innego rozdzielacza i dodawać 20-mililitrowe porcje butanolu. To zwykle wystarcza do usunięcia prawie wszystkich fioletowych zanieczyszczeń. Jeżeli w dalszym ciągu pojawia się fioletowe zanieczyszczenie w fazie butanolu po pięciu ekstrakcjach, odrzucić tę partię barwnika.

Po ostatniej ekstrakcji przefiltrować fazę wodną przez zatyczkę z waty bawełnianej do 50-mililitrowej kolby miarowej i uzupełnić objętość dodając 1M HCl. Ten odczynnik podstawowy będzie miał kolor żółtawoczerwony.

*Uwaga*

Niektóre porcje butanolu zawierają utleniacze, które tworzą zapotrzebowanie na ditlenek siarki. Sprawdzić to poprzez wstrząsanie 20 ml butanolu z dodatkiem 5 ml 15 % roztworu jodku potasu. Jeżeli pojawi się kolor żółty w fazie alkoholowej, powtórnie przedestyłować butanol z tlenku srebra.

D.3. **Oczyszczenie przez rekrytalizację**

Rozpuścić 1 g chlorowodoru pararozaniliny w 250 ml 2,5 M kwasu solnego. Odstawić roztwór na dwie godziny w temperaturze pokojowej. Po przefiltrowaniu pararozanilinę powtórnie strąca się poprzez dodanie niewielkiego nadmiaru 2,5 M roztworu wodorotlenku sodu.

Zebrać osad na filtrze (porowatość 3). Filtrat powinien być bezbarwny. Przemyć osad wodą destylowaną w celu usunięcia nadmiaru wodorotlenku sodu i powstały chlorek sodu.

Rozpuścić osad w 70 ml metanolu podgrzanego do punktu wrzenia i na koniec dodać 300 ml wody o temperaturze 80 °C. Pozostawić roztwór w temperaturze pokojowej. Pararozanilina powoli ponownie się wytrąci. Odzysk z rekrytalizacji wynosi ok. 64 %. Pararozanilina ciemnieje w temperaturze między 200 i 205 °C i rozkłada się w temperaturze 285 °C.

*Bibliografia*

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