

31980L0779

30.8.1980

ÚRADNÝ VESTNÍK EURÓPSKÝCH SPOLOČENSTIEV

L 229/30

SMERNICA RADY

z 15. júla 1980

o limitných hodnotách pre kvalitu ovzdušia a smerných hodnotách oxidu siričitého a rozptýlených častíc

(80/779/EHS)

RADA EURÓPSKÝCH SPOLOČENSTIEV,

so zreteľom na Zmluvu o založení Európskeho hospodárskeho spoločenstva a najmä na jej články 100 a 235,

so zreteľom na návrh Komisie,

so zreteľom na stanovisko Zhromaždenia ⁽¹⁾,

so zreteľom na stanovisko Hospodárskeho a sociálneho výboru ⁽²⁾,

keďže akčné programy Európskych spoločenstiev pre životné prostredie z roku 1973 ⁽³⁾ a 1977 ⁽⁴⁾ stanovujú, že sa majú uprednostniť opatrenia proti oxidu siričitému a rozptýleným časticiam z dôvodu ich jedovatosti a súčasnému stavu vedomostí o ich vplyvoch na ľudské zdravie a životné prostredie;

keďže akýkoľvek rozdiel medzi už použiteľnými alebo pripravovými opatreniami v rôznych členských štátoch vzhľadom na oxid siričitý a rozptýlené častice by mohol spôsobiť vznik nerovnakých podmienok hospodárskej súťaže a následne priamo ovplyvniť chod spoločného trhu a právne predpisy v tejto oblasti by sa mali harmonizovať podľa článku 100 zmluvy;

keďže jedna zo základných úloh Európskeho hospodárskeho spoločenstva je podporovať harmonický rozvoj ekonomických aktivít, spojitého a rovnovážneho vývoja celého spoločenstva; keďže dosiahnutie takéhoto cieľa je nepredstaviteľné bez opatrení na boj proti znečisteniu, na zlepšenie kvality života a ochrany životného prostredia; keďže zmluva neposkytla potrebné právomoci v tejto oblasti a je teda nutné odvolať sa na článok 235 zmluvy,

keďže preto, aby bolo chránené ľudské zdravie, je potrebné stanoviť pre tieto dve znečisťujúce látky limitné hodnoty, ktoré nemôžu byť prekročené na území členských štátov počas konkrétnych období, keďže tieto hodnoty majú byť založené na poznatkoch zistených v rámci Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO), najmä vzhľadom na dávkový/účinný pomer oxidu siričitého a rozptýlených častíc pôsobiacich spoločne;

keďže napriek prijatým opatreniam nemusí byť možné splniť tieto limitné hodnoty v niektorých oblastiach; keďže členským štátom sa musí povoliť dočasné odchýlky od podmienok, ktoré postúpili pre plány Komisie na postupné zlepšenie kvality ovzdušia v týchto oblastiach;

keďže smerné hodnoty by mali byť tiež stanovené, aby slúžili ako dlhodobé opatrenia pre zdravie a životné prostredie a ako referenčné body pre vytvorenie špecifických schém v rámci oblastí určených členskými štátmi;

keďže opatrenia prijaté v zmysle tejto smernice musia byť ekonomicky prijateľné a kompatibilné s rovnovážnym vývojom;

keďže je nevyhnutné vytvoriť vhodné monitorovanie kvality ovzdušia a zvlášť pozorovanie limitných hodnôt; keďže členské štáty by mali byť preto povinné postaviť meracie stanice, ktoré by dodávali nevyhnutné údaje na uplatňovanie tejto smernice;

keďže sa v členských štátoch používajú rôzne metódy odberu vzoriek a ich analýzy, je potrebné umožniť, za splnenia určitých podmienok, používanie metód odberu vzoriek a referenčných metód, ktoré sú uvedené v tejto smernici;

keďže niektoré členské štáty používajú odlišné metódy odberu vzoriek a ich analýzy, ktoré nie je možné ľahko porovnávať s referenčnými metódami, a preto je nevyhnutné, aby smernica rozlišovala rôzne limitné hodnoty, ktoré budú rešpektovať pri používaní týchto metód; keďže dotknuté členské štáty musia vykonať

⁽¹⁾ Ú. v. ES C 83, 4.4.1977, s. 44.

⁽²⁾ Ú. v. ES 204, 30.8.1976, s. 34.

⁽³⁾ Ú. v. ES C 112, 20.12.1973, s. 1.

⁽⁴⁾ Ú. v. ES C 139, 16.6.1977, s. 1.

aj súbežné merania na vybraných staniciach použitím referenčných metód navyše k svojim vlastným metódam merania; keďže Komisia musí vytvoriť ďalšie návrhy v závislosti od týchto súbežných meraní a s cieľom zamedzenia diskriminačných opatrení;

keďže vo svetle technického a vedeckého pokroku v tejto oblasti je žiadateľný ďalší vývoj referenčných metód odberu vzoriek a ich analýzy uvedených v tejto smernici; keďže na uľahčenie vykonania nevyhnutnej práce je žiaduce stanoviť postup na vytvorenie úzkej spolupráce medzi členskými štátmi a Komisiou v rámci Výboru pre prispôbenie sa vedeckému a technickému pokroku,

PRIJALA TÚTO SMERNICU:

Článok 1

Účelom tejto smernice je stanoviť limitné hodnoty (príloha I) a smerné hodnoty (príloha II) pre oxid siričitý a rozptýlené častice v ovzduší, ako aj podmienky ich použitia s cieľom zlepšiť:

- ochranu ľudského zdravia,
- ochranu životného prostredia.

Článok 2

1. „Limitné hodnoty“ znamenajú:

- koncentrácie oxidu siričitého a rozptýlených častíc, ktoré sú spoločne hodnotené v súlade s tabuľkou A v prílohe I, a
- koncentrácie rozptýlených častíc, ktoré sa vyhodnocujú samostatne podľa tabuľky B v prílohe I,

ktoré najmä z dôvodu ochrany ľudského zdravia nesmú byť prekročené na celom území členských štátov počas určitých období a za podmienok uvedených v nasledujúcich článkoch.

2. „Smerné hodnoty“ znamenajú: koncentrácie oxidu siričitého a rozptýlených častíc počas určitých období, ktoré sú uvedené v prílohe II a ktoré majú slúžiť ako:

- dlhodobé opatrenia na ochranu zdravia a životného prostredia,
- referenčné body pre stanovenie osobitných úprav v oblastiach určených členskými štátmi.

Článok 3

1. Členské štáty prijímajú vhodné opatrenia, aby koncentrácie oxidu siričitého a rozptýlených častíc v ovzduší od 1. apríla 1983 nepresahovali limitné hodnoty uvedené v prílohe I bez toho, aby boli dotknuté nasledujúce ustanovenia.

2. Ak sa členský štát domnieva, že by koncentrácie oxidu siričitého a rozptýlených častíc v ovzduší po 1. apríli 1983 napriek prijatým opatreniam pravdepodobne v niektorých oblastiach mohli prekročiť limitné hodnoty uvedené v prílohe I, oznámi to Komisii pred 1. októbrom 1982.

V rovnakom čase predloží Komisii plány na postupné zlepšenie kvality ovzdušia v týchto oblastiach. Tieto plány, vypracované na základe príslušných informácií o povahe, pôvode a vývoji znečistenia, budú najmä obsahovať opatrenia, ktoré členský štát prijal alebo zamýšľa prijať, ako aj zavedené alebo zamýšľané postupy. Tieto opatrenia a postupy musia zabezpečiť zníženie koncentrácie oxidu siričitého a rozptýlených častíc v ovzduší pod alebo na limitné hodnoty uvedené v prílohe I čo možno najskôr, najneskôr však k 1. aprílu 1993.

Článok 4

1. Členský štát stanoví na základe smerných hodnôt v prílohe II hodnoty, ktoré musia byť nižšie ako limitné hodnoty v prílohe I pre oblasti, v ktorých dotknutý členský štát považuje za nevyhnutné obmedziť alebo zabrániť predvídateľné zvýšenie znečistenia oxidom siričitým a rozptýlenými časticami v dôsledku rozvoja, najmä mestského a priemyselného rozvoja.

2. Členský štát stanoví hodnoty, ktoré sú všeobecne nižšie ako smerné hodnoty v prílohe II v tých oblastiach svojho územia, o ktorých sa členský štát domnieva, že by im mala byť poskytnutá osobitná ochrana životného prostredia.

3. Členské štáty informujú Komisiu o hodnotách, termínoch a rozvrhoch, ktoré stanovili pre oblasti uvedené v odsekoch 1 a 2, ako aj o vhodných opatreniach, ktoré prijali.

Článok 5

Okrem opatrení uvedených v článku 3 ods. 1 a článku 4 ods. 1 sa členské štáty vynasnažia prijať ďalšie preventívne opatrenia na ochranu zdravia a životného prostredia a priblížiť sa k smerným hodnotám prílohy II všade tam, kde sú namerané koncentrácie vyššie ako tieto hodnoty.

Článok 6

Členské štáty zriadia meracie stanice určené na dodávanie údajov nevyhnutných na uplatňovanie tejto smernice, a to najmä v oblastiach, kde sa namerané hodnoty pravdepodobne priblížia alebo kde prekročia limitné hodnoty uvedené v článku 3 ods. 1, a v oblastiach uvedených v článku 3 ods. 2; stanice musia byť umiestnené na miestach, kde sa očakáva najväčšie znečistenie a kde sú namerané koncentrácie reprezentatívne pre miestne podmienky.

Článok 7

1. Po nadobudnutí účinnosti tejto smernice členské štáty informujú Komisiu o prípadoch, v ktorých boli prekročené limitné hodnoty uvedené v prílohe I, ako aj o nameraných koncentráciách, a to najneskôr do šiestich mesiacov po ukončení (31. marec) ročného referenčného obdobia.

2. Rovnako Komisiu informujú o príčinách takýchto prípadov a o prijatých opatreniach, ktoré zamedzia ich opätovný výskyt, a to najneskôr do jedného roka po ukončení ročného referenčného obdobia.

3. Naviac členské štáty poskytnú Komisii na jej žiadosť informáciu o koncentrácii oxidu siričitého a rozptýlených častíc v oblastiach, ktoré určili v zmysle článku 4 ods. 1 a 2.

Článok 8

Komisia každoročne uverejní súhrnnú správu o uplatňovaní tejto smernice.

Článok 9

Uplatňovanie opatrení prijatých v zmysle tejto smernice nesmie spôsobiť významné zhoršenie kvality ovzdušia tam, kde úroveň znečistenia oxidom siričitým a rozptýlenými časticami v čase vykonania tejto smernice je nízka v porovnaní s limitnými hodnotami uvedenými v prílohe I.

Článok 10

1. Pri uplatňovaní tejto smernice členské štáty použijú buď referenčné metódy odberu vzoriek a analýzy uvedené v prílohe III, alebo inú metódu odberu vzoriek a analýzy, pričom v pravidelných intervaloch Komisii preukážu:

— buď to, že zabezpečujú uspokojivú koreláciu výsledkov s výsledkami získanými použitím referenčnej metódy,

— alebo to, že merania uskutočnené súbežne s referenčnou metódou v skupine reprezentatívnych staníc vybraných v súlade s požiadavkami uvedenými v článku 6 ukazujú, že je primerane stály vzťah medzi výsledkami získanými použitím tejto metódy a tými, ktoré sa získali použitím referenčnej metódy.

2. Bez toho, aby boli dotknuté ustanovenia tejto smernice môže členský štát až do rozhodnutia Rady o návrhoch Komisie podľa článku 4 používať aj metódy odberu vzoriek a analýzy uvedené v prílohe IV a hodnoty, ktoré sa viažu na tieto metódy a ktoré sú tiež uvedené v prílohe IV, namiesto limitných hodnôt uvedených v prílohe I.

3. Členský štát, ktorý sa rozhodne využiť ustanovenia odseku 2, musí však tiež uskutočniť v skupine reprezentatívnych meracích staníc, vybraných podľa požiadaviek uvedených v článku 6, súbežné merania s cieľom overiť zodpovedajúcu prísnosť limitných hodnôt stanovených v prílohe IV a prílohe I. Výsledky týchto súbežných meraní, vrátane najmä prípadov, keď boli prekročené limitné hodnoty stanovené v prílohe I, ako aj záznamy o koncentráciách budú Komisii zasielané pravidelne, najmenej však dvakrát ročne, aby mohli byť zahrnuté v ročnej správe podľa článku 8.

4. Po piatich rokoch, najneskôr však do šiestich rokov po uplynutí lehoty 24 mesiacov uvedenej v článku 15 ods. 1, odovzdá Komisia Rade správu o výsledkoch súbežných meraní uskutočnených podľa odseku 3 a podá, najmä vzhľadom na tieto výsledky a nutnosť predchádzať diskriminačným ustanoveniam, návrhy týkajúce sa odseku 2 a prílohy IV. V správe podľa článku 8 Komisia oznámi, či zistila prípady významného opakovaného prekročenia limitných hodnôt stanovených v prílohe I.

5. Komisia vykoná vo vybraných oblastiach členských štátov a v spolupráci s nimi prieskumy o odbere vzoriek a analýzach oxidu siričitého, čierneho dymu a rozptýlených častíc. Cieľom týchto prieskumov je najmä podpora harmonizácie metód odberu vzoriek a analýzy týchto znečisťujúcich látok.

Článok 11

1. Predtým, než členské štáty stanovia v pohraničných oblastiach hodnoty koncentrácie oxidu siričitého a rozptýlených pevných častí v ovzduší podľa článku 4 ods. 1 a 2, musia ich navzájom prekonzultovať. Komisia sa môže na týchto konzultáciách zúčastniť.

2. Ak limitné hodnoty uvedené v prílohe I alebo hodnoty uvedené v článku 4 ods. 1 a 2 — pokiaľ naposledy menované

hodnoty boli predmetom konzultácií podľa odseku 1 — sú alebo by mohli byť prekročené v dôsledku významného znečistenia, ktoré pochádza alebo môže pochádzať z iného členského štátu, príslušné členské štáty uskutočnia konzultácie so zreteľom na nápravu situácie. Komisia sa môže na týchto rokovaníach zúčastniť.

Článok 12

Postup článkov 13 a 14 na prispôsobenie tejto smernice technickému pokroku sa vzťahuje na ďalší rozvoj referenčných metód odberu vzoriek a analýz uvedených v prílohe III. Toto prispôsobenie nesmie viesť k priamej alebo nepriamej zmene hodnôt skutočnej koncentrácie, uvedených v prílohách I a II.

Článok 13

1. Pre potreby článku 12 sa vytvorí Výbor na prispôsobenie tejto smernice vedeckému a technickému pokroku, ďalej len „výbor“; bude pozostávať z predstaviteľov členských štátov a z predsedu, ktorý je zástupcom Komisie.

2. Výbor prijme vlastný rokovací poriadok.

Článok 14

1. Ak sa uplatní postup podľa tohto článku, zasadnutie výboru zvolá predseda, a to buď zo svojej vlastnej iniciatívy, alebo na podnet predstaviteľa členského štátu.

2. Predstavitel Komisie predloží návrh opatrení, ktoré má výbor prijať. Výbor vyjadrí svoje stanovisko na návrh v lehote, ktorú určí predseda vzhľadom na naliehavosť predmetu. Rozhodnutie sa

prijme na základe väčšiny 41 hlasov, pričom sú hlasy členských štátov vážené podľa článku 148 ods. 2 zmluvy. Predseda nehlasuje.

3. Komisia prijme navrhované opatrenia, ak sú v súlade so stanoviskom výboru.

Ak navrhované opatrenia nie sú v súlade so stanoviskom výboru alebo ak stanovisko nie je poskytnuté, Komisia bez meškania predloží Rade návrh opatrení, ktoré je potrebné prijať. Rada rozhodne kvalifikovanou väčšinou.

Ak do troch mesiacov po predložení návrhu Rada nekoná, navrhované opatrenia prijme Komisia.

Článok 15

1. Členské štáty uvedú do účinnosti zákony, iné právne predpisy a správne opatrenia, potrebné na dosiahnutie súladu s touto smernicou do 24 mesiacov od jej oznámenia. Bezodkladne o tom informujú Komisiu.

2. Členské štáty oznámia Komisii znenie hlavných ustanovení vnútroštátnych právnych predpisov, ktoré prijímú v oblasti pôsobnosti tejto smernice.

Článok 16

Táto smernica je adresovaná členským štátom.

V Bruseli 15. júla 1980

Za Radu
predseda
J. SANTER

PRÍLOHA I

LIMITNÉ HODNOTY PRE OXID SIRIČITÝ A ROZPTÝLENÉ ČASTICE

(merané metódou tmavosti dymu)

TABUĽKA A

Limitné hodnoty pre oxid siričitý a v $\mu\text{g}/\text{m}^3$ s prídruženými hodnotami pre rozptýlené častice (merané metódou tmavosti dymu ⁽¹⁾ vyjadrené v $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Referenčné obdobie	Limitná hodnota pre oxid siričitý	Pridružená hodnota pre rozptýlené častice
Rok	80 (medián denných priemerných hodnôt odmeraných počas roka)	> 40 (medián denných priemerných hodnôt odmeraných počas roka)
	120 (medián denných priemerných hodnôt odmeraných počas roka)	≤ 40 (medián denných priemerných hodnôt odmeraných počas roka)
Zima (od 1. októbrado 31. marca)	130 (medián denných priemerných hodnôt odmeraných počas zimy)	> 60 (medián denných priemerných hodnôt odmeraných počas zimy)
	180 (medián denných priemerných hodnôt odmeraných počas zimy)	≤ 60 (medián denných priemerných hodnôt odmeraných počas zimy)
Rok (na základe jednotiek meracích 24 hodinových období)	250 ⁽²⁾ (98 percent denných priemerných hodnôt odmeraných počas roka)	> 150 (98 percent denných priemerných hodnôt odmeraných počas roka)
	350 ⁽²⁾ (98 percent denných priemerných hodnôt odmeraných počas roka)	≤ 150 (98 percent denných priemerných hodnôt odmeraných počas roka)

⁽¹⁾ Výsledky merania čierneho dymu z metódy OECD boli prevedené do gravimetrických jednotiek tak, ako je to popísané OECD (pozri príloha III).

⁽²⁾ Členské štáty musia uskutočniť všetky príslušné kroky na zabezpečenie toho, že táto hodnota nebude prekročená počas najviac troch za sebou nasledujúcich dní. Navyše sa musia členské štáty snažiť o ochranu a zníženie akýchkoľvek takýchto prípadov, v ktorých došlo k prekročeniu.

TABUĽKA B

**Limitné hodnoty pre rozptýlené častice
(merané metódou tmavosti dymu) ⁽¹⁾ vyjadrené v $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Referenčné obdobie	Limitná hodnota pre rozptýlené častice
Rok	80 (medián denných priemerných hodnôt odmeraných počas roka)
Zima (od 1. októbra do 31. marca)	130 (medián denných priemerných hodnôt odmeraných počas zimy)
Rok (na základe jednotiek meracích období 24 hodinových)	250 ⁽²⁾ (98 percent denných priemerných hodnôt odmeraných počas roka)

⁽¹⁾ Výsledky merania čierneho dymu z metódy OECD boli prevedené do gravimetrických jednotiek tak, ako je to popísané OECD (pozri príloha III).

⁽²⁾ Členské štáty musia uskutočniť všetky príslušné kroky na zabezpečenie toho, že táto hodnota nebude prekročená počas najviac troch za sebou nasledujúcich dní. Navyac sa musia členské štáty snažiť o ochranu a zníženie akýchkoľvek takýchto prípadov, v ktorých došlo k prekročeniu.

PRÍLOHA II

SMERNÉ HODNOTY PRE OXID SIRIČITÝ A ROZPTÝLENÉ ČASTICE

(merané metódou tmavosti dymu)

TABUĽKA A

(Smerné hodnoty pre oxid siričitý vyjadrené v $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Referenčné obdobie	Smerná hodnota pre oxid siričitý
Rok	40 až 60 (aritmetický priemer hodnôt odmeraných počas roka)
24 hodín	100 až 150 (denná priemerná hodnota)

TABUĽKA B

Smerné hodnoty pre rozptýlené častice (merané metódou tmavosti dymu) vyjadrené ⁽¹⁾ v $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Referenčné obdobie	Smerná hodnota pre rozptýlené častice
Rok	40 až 60 (aritmetický priemer hodnôt odmeraných počas roka)
24 hodín	100 až 150 (denná priemerná hodnota)

⁽¹⁾ Výsledky merania čierneho dymu z metódy OECD boli prevedené do gravimetrických jednotiek tak, ako je to popísané OECD (pozri príloha III).

PRÍLOHA III

**REFERENČNÉ METÓDY ODBERU VZORIEK A ANALÝZY, KTORÉ SA POUŽIJÚ V SÚLADE S KONTEXTOM
TEJTO SMERNICE**

A. OXID SIRIČITÝ

Referenčná metóda odberu vzoriek na určenie oxidu siričitého využíva zariadenie popísané v Medzinárodnej norme ISO-4219, prvé vydanie 1979/09/15. Obdobie odberu vzoriek je zvyčajne 24 hodín.

Referenčná metóda analýzy je podrobne popísaná v prílohe V; je založená na návrhu medzinárodnej normy ISO DP-6767, zrevidovaného vo februári 1979: „Kvalita ovzdušia — určenie množstva koncentrácie oxidu siričitého v ovzduší — tetrachloromercurate (TCM)/pararosaniline“. Táto metóda analýzy je založená na princípe kolorimetrickej reakcie s pararosanilínom.

B. ROZPTÝLENÉ ČASTICE

Referenčná metóda pre určenie tmavosti dymu a jeho premeny na gravimetrické jednotky je štandardizovaná metóda pracovnej strany OECD o metódach merania znečistenia ovzdušia a pozorovacích zariadeniach (1964).

Vyššie uvedené metódy, štandardizované ISO alebo OECD, sa budú považovať za platné jazykové verzie vydané týmito organizáciami spolu s ostatnými verziami, ktoré Komisia potvrdí ako zhodné s nimi.

PRÍLOHA IV

LIMITNÉ HODNOTY PRE OXID SIRIČITÝ A ROZPTÝLENÉ ČASTICE (MERANÉ GRAVIMETRICKOU METÓDOU), KTORÉ SÚ POUŽITEĽNÉ V KONTEXTE ČLÁNKU 10 ODS. 2

TABUĽKA A

Limitné hodnoty pre oxid siričitý vyjadrené v $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Referenčné obdobie	Limitná hodnota pre oxid siričitý
Rok	140 (aritmetický priemer 30-minútových hodnôt vzatých z ročného obdobia)
Rok (na základe jednotiek meracích období 30-minútových)	400 95 percent všetkých 30-minútových hodnôt zaznamenaných v priebehu roku

TABUĽKA B

Limitné hodnoty pre rozptýlené častice (merané gravimetrickou metódou opísanou ďalej v písmene ii), vyjadrené v $\mu\text{g}/\text{m}^3$

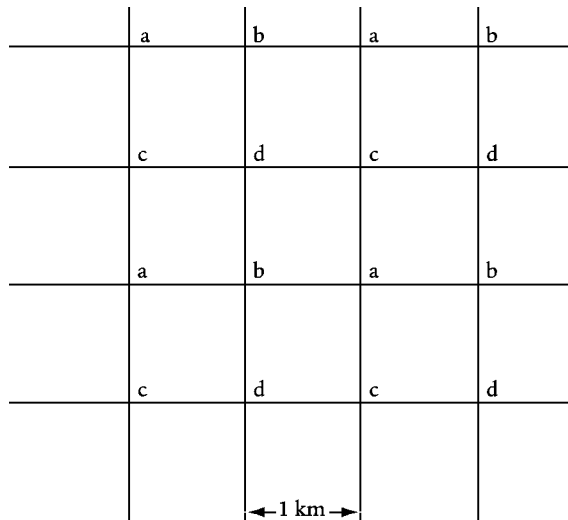
Referenčné obdobie	Limitná hodnota pre rozptýlené častice
Rok	150 (aritmetický priemer denných priemerných hodnôt vzatých z ročného obdobia)
Rok (na základe jednotiek meracích období 24-hodinových)	300 95 percent všetkých denných priemerných hodnôt zaznamenaných v priebehu roku

Metódy odberu vzoriek a analýz, ktoré sú použiteľné v kontexte článku 10 ods. 2 vzhľadom na:**i) Oxid siričitý**

- *Metóda odberu vzoriek:* Použijú sa meracie stanice umožňujúce náhodný odber vzoriek v mrežovej sieti typu znázorneného na obr. 1. V každom bode siete sa odoberie najmenej 13 vzoriek ročne medzi 8. a 16. hodinou v pracovných dňoch. Rôzne vzorky sa zhromažďujú nepretržite počas 30 minút, a to v pravidelných intervaloch v priebehu roka, napr. takto:

Prvý deň sa vzorky odoberajú v bodoch na obr. 1 označených písmenom „a“, druhý deň v bodoch označených „b“, tretí deň v bodoch označených „c“ a štvrtý deň v bodoch označených „d“. Tieto odbery vzoriek sa opakujú v každom bode intervalu štyri týždne v rôznych 30-minútových obdobiach volených náhodne.

- Vyhodnocované obdobie: jeden rok,
- počet bodov: 16 v mrežovej sieti,
- doba odberu vzoriek: 30 minút nepretržite medzi 8. a 16. hodinou v pracovných dňoch,
- počet vzoriek v bode: najmenej 13,
- celkový počet vzoriek: najmenej 208.



Obrázok 1

Schéma odberu vzoriek

— *Analytická metóda*: referenčná metóda z prílohy III. Použije sa postup stanovený v článku 10 ods. 1.

ii) Rozptýlené častice

— *Metóda odberu vzoriek*:

1. Rozptýlené častice sa zachytia na filtri, ktorý je zložený buď z membrány, alebo zo skleneného vlákna.
2. Systém odberu vzoriek pozostáva z:
 - filtra,
 - držiaka filtra,
 - pumpy,
 - objemového plynometra.
3. Systém odberu vzoriek neobsahuje frakcionovacie zariadenie.
4. Odber vzoriek trvá 24 hodín.
5. Filter je chránený pred priamym usádzaním častíc sedimentáciou a proti priamemu vplyvu atmosférických podmienok.
6. Použité filtre majú mať účinnosť väčšiu ako 99 % pre častičky, ktoré majú aerodynamický priemer 0,3 μm .
7. Rýchlosť vzduchu nad povrchom filtra je medzi 33 až 55 cm/sek vrátane. Zníženie rýchlosti počas odberu vzoriek nesmie prekročiť 5 %, ak sa použijú sklenené vlákna alebo 25 %, ak sa použijú membránové filtre.
8. Počet odberov vzoriek počas roka musí byť aspoň 100, za podmienky ich rovnomerného rozloženia počas roka.

— *Metóda analýzy*:

- a) Analýza vážením.
 1. Membránové filtre musia byť ohriate pred a po odbere vzoriek vložení do prostredia s teplotou medzi 90 až 100 °C počas dvoch hodín a následným skladovaním počas dvoch hodín pred vážením.
 2. Filtre so skleneným vláknom musia byť ohriate pred a po odbere vzoriek vložení do prostredia s teplotou 20 °C a s relatívnou vlhkosťou 50 % počas 24 hodín pred vážením.

PRÍLOHA V

REFERENČNÉ METÓDY ANALÝZY PRE OXID SIRIČITÝ

Kvalita ovzdušia — Určenie množstva koncentrácie oxidu siričitého v ovzduší — tetrachloromercurate (TCM)/metóda pararosanilínu

1. ROZSAH PÔSOBNOSTI

Tento návrh medzinárodnej normy určuje spektrofotometrickú metódu na určenie množstva koncentrácie oxidu siričitého v ovzduší. Norma obsahuje metódy pre odber vzoriek a analýzu.

2. OBLASŤ POUŽITIA

Postupom stanoveným v tejto norme je možné určiť koncentráciu oxidu siričitého medzi 7 až 1 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Poznámka:

V prípade potreby určenia vyššej koncentrácie je možné odobrať alikvotné časti vzorky alebo menšie vzorky vzduchu, ako je definované v tomto štandarde. V tomto prípade sa študuje absorpčná účinnosť koncentrácií.

Vplyvy ťažkých kovov, oxidov dusíka, ozónu a redukovaných zlúčenín síry (napr. hydroxid síry a merkaptány) sú vylúčené alebo minimalizované. Kyselina sírová a sulfáty nezasahujú. Žiadny vplyv oxidu sírového v absorpčnom roztoku nebol experimentálne zaznamenaný po hydratácii na kyselinu sírovú.

3. PRINCÍP

Vzorka meraného vzduchu je vedená roztokom tetrachlorortuátanu sodného (TCM) a oxid siričitý vo vzduchu je absorbovaný formáciou dichlorosiričitanortuátanového komplexu.

Roztok vzorky je premiešaný s roztokom kyseliny sírnej s cieľom vylúčenia aniónov dusíka, ktoré vytvárajú oxidy dusíka prítomné vo vzduchu. Potom je zmiešaný s roztokom formaldehydu a kyselinou vybieleného pararosanilínu, ktorý obsahuje kyselinu fosforečnú s cieľom získania pH $1,6 \pm 0,1$.

Pararosaniлін, formaldehyd a sírnaté anióny reagujú na intenzívne zafarbenú pararosaniлінovú metylovú sírovú kyselinu, ktorá má dvojfarebný indikátor ($\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$ pri pH $1,6 \pm 0,1$).

Koncentrácia oxidu siričitého sa zistí odmeraním z kalibračného grafu pripraveného na základe zmesi kalibračných plynov (6.3.1). V závislosti od dostupného laboratórneho zariadenia môže byť výhodné v prípadoch bežnej kontroly nahraďiť zmes kalibračných plynov roztokom síranu sodného známej koncentrácie. Tento postup sa môže použiť len po čistej kalibrácii rozprašovacím zariadením.

4. REAGENTY

4.1. Všetky reagenty musia byť analytickej kvality (pro analysi).

Pokiaľ nie je inak uvedené, odkazy na vodu znamenajú odkaz na destilovanú vodu. Voda musí byť bez oxidisčadiel a mala by byť dvakrát destilovaná v celosklenenom zariadení.

4.2. Absorpčný roztok: 0,04 mol/l tetrachlorortuátan sodný (TCM).

Rozpustiť 10,9 g chloridu (II) ortuťnatého, 4,7 g chloridu sodného a 0,07 g dvojsodnej soli kyseliny ethylendiamintetraoctovej (EDTA) vo vode a rozriediť na 1 liter.

Roztok je stabilný po niekoľkých mesiacoch a je potrebné ho vyliat, ak sa vytvorí usadenina.

Poznámka

1. Množstvo pridaného EDTA vylúči možné vplyvy ťažkých kovov, a to až 60 µg železa (III), 10 µg mangánu (II), 10 µg chrómu (III), 10 µg medi (II) a 22 µg vanádu (V) v 10 ml absorpčného roztoku.
2. Roztok je vysoko jedovatý a preto je potrebné s ním aj takto narábať. Metóda vylúčenia ortuti po analýze je uvedená v prílohe C. Pri dotyku absorpčného roztoku s kožou je nutné postihnuté miesto okamžite vložiť do prúdu tečúcej vody.

4.3. Kyselina chlorovodíková, 1 mol/l

Rozpustiť 86 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, HCl ($\rho = 1,19$ g/ml na 1 liter).

4.4. Pararosanilín hydrochlorid, 0,2 % zásobný roztok

Rozpustiť 0,2 pararosanilín hydrochloridu, $C_{19}H_{17}N_3$, HCl v 100 ml kyseliny chlorovodíkovej (4.3).

Poznámka

Pararosanilín hydrochlorid použitý pri príprave zásobného roztoku musí byť vyššej čistoty ako 95 % (pozri príloha D) a preukázať maximálnu absorpciu pri 540 nm v acetáte kyseliny — zásobník acetátu sodného (0,1 mol/l). Navyše absorpcia reagenčnej blankety nesmie presiahnuť 0,10, ak je blanketa pripravená v súlade s postupom v odseku 6.2.

Reagenty, ktoré nedosahujú tieto požiadavky, musia byť odmietnuté alebo vyčistené. Vyčistenie je možné dosiahnuť kryštalizáciou alebo extrakciou (pozri príloha D).

4.5. Kyselina fosforečná, 3 mol/l

Rozriediť 205 ml koncentrovanej kyseliny fosforečnej, H_3PO_4 , ($\rho = 1,69$ g/ml) vo vode na 1 liter.

4.6. Reagenčný roztok pararosanilínu

Pipetovať 20 ml zásobného roztoku pararosanilín hydrochloridu (4.4) a 25 ml kyseliny fosforečnej (4.5) do 250 ml objemovej banky a doplniť vodou po značku.

Reagent je stabilný po niekoľkých mesiacoch skladovania v temnom priestore.

4.7. Formaldehyd, pracovný roztok

Pipetovať 5 ml 40 % roztoku formaldehydu, HCHO, do 1 litrovej banky a doplniť vodou po značku. Denne pripravovať.

4.8. Kyselina sulfaminová, 0,6 % pracovný roztok

Rozpustiť 0,6 g kyseliny sulfaminovej, NH_2SO_3H v 100 ml vody. Tento roztok je stabilný niekoľko dní, ak je chránený pred vzduchom.

4.9. Roztok dvojsiričitanu sodného. Zásobný roztok

Rozpustiť 0,3 g metadvojsiričitanu sodného, $Na_2S_2O_5$ v 500 ml čerstvo prevarenej a vychladenej destilovanej vody (dvakrát destilovaná odvdzušená voda je preferovaná). Roztok obsahuje od 320 do 400 µg oxidu siričitého na mililiter. Skutočná koncentrácia sa určí pridaním zvyšku jodínu na alikvotnú časť roztoku a spätným titrovaním so štandardizovaným roztokom thiosíranu sodného (pozri príloha B).

Roztok je nestabilný.

4.10. Štandardný roztok dvojsiričitanu sodného

Hneď po štandardizácii zásobného roztoku dvojsiričitanu sodného (4.9), pipetovať 2,0 ml roztoku do 100 ml odmernej banky a doplniť po značku roztokom tetrachlorortuťnatanu sodného (4.2).

Tento roztok je stabilný 30 dní, ak je skladovaný pri 5°C. Pri izbovej teplote je stabilný len jeden deň.

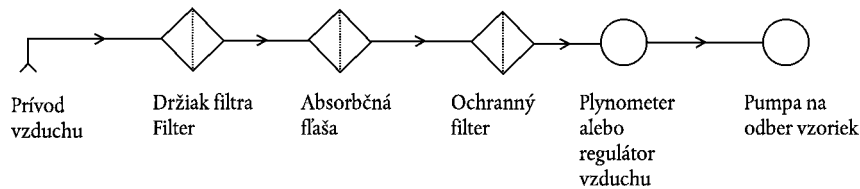
5. PRÍSTROJE

5.1. Zariadenie na odber vzoriek

Zariadenie, ktoré sa použije na odber vzoriek, je špecifikované v ISO/DIS 4219, Kvalita ovzdušia — Určenie plynných zložiek ovzdušia — Zariadenie na odber vzoriek je znázornené na obrázku 1.

Obrázok 1

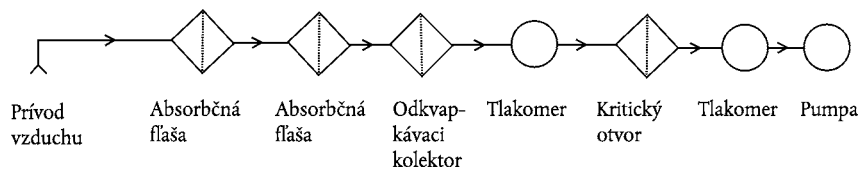
Bloková schéma zariadenia na odber vzoriek



Prípadne namiesto plynometra je možné použiť hypodermickú ihlu ako kritický otvor do tepelne izolovanej krabice. V tomto prípade musí byť pumpa schopná dosiahnuť $p_d/p_u \leq 0,5$, p_d a p_u počas nárastu a poklesu tlakov pohnú ihlou (pozri 5.5).

Obrázok 2

Zariadenie je znázornené na obrázku 2.



5.2. Absorpčné fľaše

Dobré absorpčné fľaše majú mať absorpčnú účinnosť pre oxid siričitý aspoň 95 %. Príklady vhodných absorpčných fliaš sú uvedené v prílohe A.

Absorpčná účinnosť sa mení v závislosti od tvaru fľaše, veľkosti plynových bublín a ich kontaktného času s roztokom. Môže byť určená vsunutím druhej absorpčnej fľaše do série systému odberu vzoriek za prvú fľašu v závislosti od množstva oxidu siričitého zachyteného v prevej fľaši a množstva oxidu siričitého v oboch fľašiach. Pri práci s malým vylučovačom za podmienok uvedených v odseku 6.1 bola absorpčná účinnosť lepšia ako 98 %.

Použitie zmesi oxidu siričitého a vzduchu pre kalibráciu tak, ako je to opísané v odseku 6.3.1, automaticky dáva absorpčnú účinnosť systému

5.3. Pohlcovač hydrogen sulfidu

Sklenená trubica naplnená kryštálovou vlnou, ktorá nie je impregnovaná roztokom obsahujúcim 0,5 % Ag_2SO_4 a 2,5 % KHSO_4 . Impregnácia sa vykoná dvojnásobným pretečením roztoku cez trubiciu a následným vysušením kryštálovej vlny v horúcom dusíkovom prúde.

5.4. Fľaše na odber vzoriek

Polyetylénové fľaše, 100 ml, na prenos exponovaného absorpčného roztoku do laboratória.

5.5. Manometer

Dva manometre s rozsahom do 1 000 Pa na meranie tlakov pri použití kritického otvoru namiesto plynometra.

5.6. Spektrofotometer a kolorimeter

Spektrofotometer alebo kolorimeter vhodný na meranie absorpcie pri 550 nm. Pre spektrofotometer sa použije vlnová dĺžka 548 nm. Pre kolorimeter by filter mal mať prenos maximálne 550 nm. Môžu sa vyskytnúť problémy s reagenčnou blanketou, ktorá má väčšie vlnové pásmo ako 20 nm.

Pri meraní absorpcie použiť rovnakú bunku pre vzorky a štandardný roztok. Ak sa použije viac ako jedna bunka, bunky musia byť spektrofotometricky očiachované.

6. POSTUP

6.1. Odber vzoriek

Preniesť 10 ml roztoku TCM (4.2) do absorpčnej fľaše a vložiť do systému na odber vzoriek (obrázok 1). Chrániť absorpčný roztok od priameho slnečného svetla počas odberu vzoriek jeho prikrytím vhodným tienidlom, ako je napríklad hliníková fólia, aby sa zabránilo jeho rozloženiu. Trvanie a rýchlosť toku nasávania závisí do koncentrácie oxidu siričitého vo vzduchu.

S malým vylučovačom je objem rýchlosti toku medzi 0,5 l/min a 1l/min. Minimálne množstvo nasávaného vzduchu je 25 litrov.

Aby sa dosiahli najlepšie výsledky, tak rýchlosť toku a čas odberu vzoriek by mali byť zvolené tak, aby sa dosiahla absorpcia od 0,5 do 3,0 μg (0,2 až 1,2 μg pri 25 °C a 101,325 kPa) oxidu siričitého na ml absorpčného roztoku.

Ak sa predpokladá, že vzduch obsahuje hydrogen sulfid, tak je potrebné ho odstrániť pohlcovačom hydrogen sulfidu (5.3). Umiestniť pohlcovač medzi filter pevných častí a absorpčnú fľašu.

Po odbere vzoriek určiť objem vzorky vzduchu a zaznamenať atmosférickú teplotu a tlak (7.1, poznámka). Ak vzorka musí byť skladovaná na viac ako 24 hodín pred analýzou, tak je potrebné ju skladovať pri teplote 5 °C.

Poznámka

Ak roztok vzorky vykazuje usadeninu, tak je to pravdepodobne v dôsledku reakcie Hg II s redukovanou zmesou síry. Odstrániť usadeninu filtráciou alebo centrifúgou pred analýzou.

6.2. Analýza

Vzorky musia byť ponechané v pokoji aspoň na 20 minút po odbere vzoriek, aby sa zachytený ozón rozložil. Potom preniesť roztok rovnomerne do 25 ml odmerných valcov. Použiť 5 ml vody na vypláchnutie.

Pripraviť blanketu pridaním 10 ml neexponovaného absorpčného roztoku (4.2) do 25 ml odmerného valca, pridať reagenty podľa nižšie uvedeného spôsobu a odčítať absorpcnosť oproti destilovanej vode použitím 10 mm buniek. Porovnať túto hodnotu so zaznamenanou hodnotou pre blanketu získanú pri príprave kalibračnej krivky. Rozdiely viac ako 10 % medzi týmito dvomi hodnotami predstavujú kontamináciu destilovanej vody, reagentov alebo ich rozloženie, čo si vyžaduje ich novú prípravu.

Pridať 1 ml roztoku kyseliny sulfaminovej (4.8) do každého valca a nechať reagovať na 10 minút, aby sa vylúčil dusitan z oxidov dusíka. Potom presne pipetovať 2 ml roztoku formaldehydu (4.7) a 5 ml pararosanilínového reagentu (4.6) do valca. Doplňte po značku čerstvo prevarenou a ochladenou destilovanou vodou a vložte do termostatu pri 20 °C. Po 30 až 60 minútach odmerať absorpcnosť vzorky a blankety s destilovanou vodou v referenčných bunkách.

Nenechať farebný roztok zostávať v bunke, pretože tenký film farbiva ostáva na stenách.

Poznámka

Pevné časové intervaly medzi pridaním každého reagentu, napr. jedna minúta, zaisťujú lepšiu opakovateľnosť farebného vývoja.

Roztoky s absorpcnosťou, ktorá presahuje najvyššie koncentrácie použité pri kalibrácii, môžu byť šesťnásobne zriedené s reagentom blanketu, aby sa dosiahol odpočet v rozsahu škály. Tento odpočet je len informatívny s presnosťou $\pm 10\%$ skutočnej absorpčnej hodnoty.

6.3. Kalibrácia

6.3.1. Kalibrácia so zmesou oxidu siričitého a vzduchu

Zmes oxidu siričitého a vzduchu je pripravená podľa ISO/DIS 6349.

Aby sa pripravil kalibračný graf, čo sú súradnice absorpčnosti na koncentráciu oxidu siričitého, sú potrebné aspoň štyri rôzne koncentračné úrovne oxidu siričitého v predpísanom rozsahu v odseku 2.

Postup odberu vzoriek a analytický postup podľa odsekov 6.1 a 6.2 sa použijú pre každú zmes kalibračného plynu. Absorpčné hodnoty sú vynesené do grafu oproti daným koncentráciám oxidu siričitého, čím sa pripraví kalibračný graf.

6.3.2. Kalibrácia s roztokom sodium bisulfitu

Pipetovať odstupňované množstvo štandardného roztoku sodia bisulfitu (4.10), 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 a 5,0 ml do série 25 ml odmerných valcov. Pridať dostatočné množstvo roztoku sodia tetrachlorortuñtanu (4.2) do každého valca až do 10 ml. Potom pridať reagenty uvedené v 6.2. Odmerať absorpčnosť destilovanej vody v referenčnej bunke. Aby sa dosiahla vyššie presnosť je potrebné použiť kúpeľ konštantnej teploty. Teplota kalibrácie sa nemá odchyľovať od teploty analýzy o viac ako ± 1 °C.

Vyniesť absorpčnosť roztokov (ako súradnice) oproti mikrogramom oxidu siričitého vypočítaných podľa prílohy B. Dosiahne sa lineárna závislosť. Priešnečník so zvislou osou priamky je zvyčajne 0,02 absorpčných jednotiek odčítania blankety (nulový štandard), ak sa použijú 10 mm bunky. Odhadnúť kalibračný faktor (ekvivalent sklonu priamky). Tento kalibračný faktor môže byť použitý pre výpočet výsledkov za predpokladu, že nebudú žiadne radikálne zmeny teploty alebo pH. Aspoň jedna kontrolná vzorka sa odporúča v sérii meraní s cieľom zaistenia spoľahlivosti tohto faktora.

7. VYJADRENIE VÝSLEDKOV

7.1. Výpočet

Vypočítať veľkosť koncentrácie oxidu siričitého takto:

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

kde

SO_2 = veľkosť koncentrácie oxidu siričitého v mikrogramoch na meter kubický

f = kalibračný faktor (pozri 6.3.2)

a_s = absorpčnosť roztoku vzorku

a_b = absorpčnosť blankety

V = bjem vzorkovaného vzduchu v metroch kubických

Poznámka

Ak je potrebná veľkosť koncentrácie oxidu siričitého pri referenčných podmienkach (25°C, 1 bar), objem vzorkovaného vzduchu V musí byť nahradený odpovedajúcou hodnotou objemu pri referenčných podmienkach, V_R :

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

kde

P = barometrický tlak v baroch

T = teplota vzorkovaného vzduchu v °C.

7.2. Detekčná hranica

Detekčná hranica oxidu siričitého v 10 ml vzorkovacieho roztoku TCM je medzi 0,2 až 1,0 µg (na základe dvojnásobku štandardnej odchýlky). Toto odpovedá veľkosti koncentrácie oxidu siričitého medzi 7 až 33 µg/m³ (0,02 — 0,011 ppm) vo vzorke vzduchu 30 litrov (napr. jedna hodina vzorkovania pri 0,5 l/min).

7.3. Presnosť a správnosť

Presnosť a správnosť metód nebola ešte určená pre žiadny stupeň určitosti nad rozmanitosťou koncentrácie oxidu siričitého a nie je známa ani absolútna celková účinnosť pre široké spektrum možných vzorkovacích a testovacích systémov.

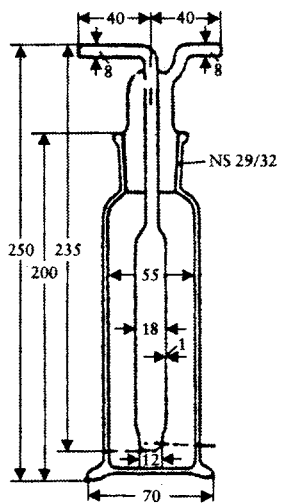
Relatívna štandardná odchýlka porovnateľnej metódy TCM pre replikáciu bola zistená na 17 µg/m³ pri koncentracii 1 000 µg/m³ ⁽¹⁾.

8. LITERATÚRA

⁽¹⁾ H. C. McKee, R. E. Childers, O. Saenz: Collaborative Study of Reference Method for Determination of Sulphur Dioxide in the Atmosphere (Pararosaniline Method) (Spoločná štúdia referenčných metód na určenie oxidu siričitého v ovzduší) (Pararosanilínová metóda). Kontrakt CPA 70-40, SwRI Projekt 21-2811. Agentúra na ochranu životného prostredia, Research Triangle Park, N. C., september 1971.

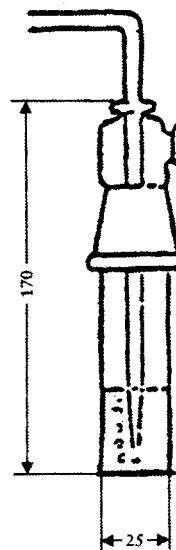
PRÍLOHA A

ABSORPČNÉ MODELY



Muenkeho fľaša

75 ml štvorotvorová, jeden otvor na
dne, každý otvor s priemerom 1,5



Malý vylučovač

PRÍLOHA B

ŠTANDARDIZÁCIA ZÁSOBNÉHO ROZTOKU SODIA BISULFITU (4.9)

B.1. Reagenty

B.1.1. Roztok jodínu, 0,05 mol/l

Zásobný roztok

Odvážiť 12,7 g jodínu, I₂, do 250 ml banky, pridať 40 g jodidu draselného, KI a 25 ml vody. Miešať, pokiaľ sa všetko nerozpustí, a preniesť roztok do 1 litrového odmerného valca. Rozriediť vodou po značku.

B.1.2. Pracovný roztok jodínu, približne 0,005 mol/l

Rozriediť 50 ml zásobného jodínového roztoku (B.1.1) na 500 ml s vodou.

B.1.3. Roztok škrobového indikátora, 0,2 %

Zmiešať 0,4 g rozpustiteľného škrobu a 0,002 mg jodidu ortuťnatého HgI₂ s malým množstvom vody a pomaly pridávať pastu do 200 ml vriacej vody. Pokračovať vo vare až do vyčistenia roztoku, ochladiť a preniesť do fľaše so sklenenou zátkou.

B.1.4. Roztok sodia tiosulfátu, približne 0,1 mol/l

Rozpustiť 25 g sodia tiosulfátu, Na₂S₂O₃ · 5 H₂O v 1 litri čerstvo prevarenej a destilovanej vody, pridať 0,1 g sodia karbonátu k roztoku. Ponechať roztok jeden deň stáť pred štandardizáciou.

Pre štandardizáciu odvážiť 1,5 g potassium jodátu, KIO₃, prvého štandardného stupňa, vysušeného pri 180°C do 500 ml odmerného valca a rozriediť po značku vodou. Do 500 ml jodínového valca pipetovať 50 ml roztoku jodátu. Pridať 2 g potassium jodide a 10 ml 1:10 roztoku koncentrovanej kyseliny chlór vodíkovej. Uzatvoriť valec. Po piatich minútach titrovať s roztokom sodia tiosulfátu na bledožltú farbu. Pridať 5 ml škrobového indikátora a dokončiť titráciu. Vypočítať molárnosť roztoku sodia tiosulfátu, M, takto:

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

B.1.5. Roztok sodia tiosulfátu, približne 0,01 mol/l

Rozriediť 50,0 ml roztoku sodia tiosulfátu (B.1.4) 500 ml vody a zamiešať. Roztok je nestabilný a musí byť čerstvo pripravený v deň použitia rozriedením štandardizovaného roztoku sodia tiosulfátu (B.1.4).

B.2. Postup

Pridať 25 ml vody do 500 ml valca a pipetovať roztok jodínu (B.1.2) do valca (tu označený ako valec A/blanketa). Pipetovať 25 ml zásobného roztoku sodia bisulfatu (4.9) do druhého 500 ml valca a pipetovať 50 ml roztoku jodínu (B.1.2) do tohoto valca (tu označený ako valec B/vzorka). Uzatvoriť valec a ponechať reagovať na päť minút. Prostredníctvom birety, ktorá obsahuje roztok sodia tiosulfátu (B.1.5), titrovať každý valec až do bledožltej farby. Potom pridať 5 ml škrobového roztoku (B.1.3) a pokračovať v titrácii až pokiaľ sa nestratí modrá farba. Vypočítať koncentráciu oxidu siričitého v zásobnom roztoku sodia bisulfatu (4.9):

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

A = objem roztoku sodia tiosulfátu (B.1.5), ktorý je potrebný pre titrovanie blankety, v mililitroch

B = objem roztoku sodia tiosulfátu (B.1.5), ktorý je potrebný pre titrovanie vzorky, v mililitroch

M = molárnosť roztoku sodia tiosulfátu (= 0,01).

K = mikroekvivalent hmotnosti pre oxid siričitý = 32,030.

V = zobrať množstvo roztoku sodia bisulfátu, v mililitroch.

Koncentrácia oxidu siričitého v štandardnom roztoku sodia bisulfátu (4.10) sa určí delením výsledku päťdesiatimi.

PRÍLOHA C

ODSTRÁNENIE ORTUTI ZO ZVYŠKOVÝCH ROZTOKOV

Táto príloha popisuje spôsob odstránenia ortuti zo zvyškových roztokov získaných pri použití absorpčných roztokov (4.2).

C.1. Reagenty

- C.1.1. Roztok hydroxidu sodného, približne 400 g NaOH na liter
- C.1.2. Peroxid vodíka, H₂O₂, približne 30 %, technická kvalita
- C.1.3. Sodiu sulfid, Na₂S. 9H₂O, technická kvalita

C.2. Postup

Zozbierať do 50 l polyetylénového zásobníka zvyškové roztoky, ktorých obsah ortuti je veľmi vysoký, aby ich bolo možné vyliať do výlevky. Ak zozbierané množstvo dosiahne približne 40 litrov pridať podľa nasledujúceho postupu, za miešania roztoku vzduchovými bublinami, roztok hydroxidu sodného (C.1.1) v dostatočnom množstve na jeho neutralizáciu a ďalších 400 ml. Pridať 100 g sodia sulfidu (C.1.3) a po 10 minútach pomaly pridať 400 ml roztoku peroxidu vodíka (C.1.2).

Nechať zmes odstáť počas 24 hodín a potom vyliať čiru kvapalinu. Preniesť usadeninu do iného zásobníka.

PRÍLOHA D

VLASTNOSTI A ČISTENIE PARAROSANILIN HYDROCHLORIDU

D.1. Test čistoty reagentu

Rozriediť 1 ml roztoku PRA (4.4) do 100 ml destilovanej vody. Preniesť 5 ml do 50 ml odmerného valca a pridať 5 ml 0,1 M zásobného roztoku acetic acid-sodium acetátu. Rozriediť vodou po značku a zamiešať.

Počkať jednu hodinu a potom odmerať absorpcnosť roztoku spektrofotometrom pri 540 nm v 10 mm bunke.

Vypočítať koncentráciu pararosanilínu (PRA) takto:

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

kde:

K = 21 300.

Ak čistota pararosanilínu je nižšia ako 95 %, reagent musí byť vyčistený jedným z postupov uvedených v D.2 a D.3.

D.2. Vyčistenie extrakciou

V 250 ml oddeľovacom lieviku vyrovať 100 ml 1-butanolu a 1 M HCl. Odvážiť 0,1 g pararosanilín hydrochloridu (PRA) do banky. Pridať 50 ml vyváženej kyseliny a nechať stáť niekoľko minút. Pridať 50 ml vyváženeho 1-butanolu do 125 ml oddeľovacieho lievika. Preniesť roztok kyseliny obsahujúci farbivo do lievika a extrahovať. Fialová nečistota sa premení na organickú vrstvu. Preniesť spodnú (kvapalnú) vrstvu do iného oddeľovacieho lievika a pridať 20 ml porcie 1-butanolu. Toto zvyčajne postačuje na odstránenie všetkej fialovej nečistoty, ktorá sa nachádza v reagentoch blanketu. Ak sa fialová nečistota stále objavuje v 1-butanol vrstve po piatich extrakciách, tak vyliať túto dávku farbiva.

Po záverečnej extrakcii filtrovať kvapalnú vrstvu cez bavlnenú vrstvu do 50 ml odmerného valca a doplniť objem s 1 M HCl. Tento zásobný reagent bude žltočervený.

Poznámka

Niektoré dávky 1-butanolu obsahujú oxidanty, ktoré vytvárajú požadovaný oxid siričitý. Skontrolovať premiešaním 20 ml 1-butanolu s 5 ml 15 % roztoku potassium jodidu. Ak sa objaví žltá farba v alkoholovej vrstve, predestilovať 1-butanol z oxidu strieborného.

D.3. Čistenie rekryštalizáciou

Rozpustiť 1 g pararosanilín hydrochloridu v 250 ml 2,5 M kyseliny chlór vodíkovej. Nechať roztok odstáť počas dvoch hodín pri izbovej teplote. Po filtrácii je pararosanilín opätovne usadený pridaním malého množstva 2,5 M roztoku hydroxidu sodného.

Zozbierať usadeninu na filtri lievika (poróznosť 3). Filtrát by mal byť bezfarebný. Premyť usadeninu destilovanou vodou, aby sa odstránil zvyšok vytvoreného chloridu sodného.

Rozpustiť usadeninu v 70 ml metanolu zahriateho k varu a nakoniec pridať 300 ml vody o teplote 80 °C. Nechať roztok odstáť pri izbovej teplote. Pararosanilín sa opätovne pomaly usadí. Hranica tvorenia usadeniny je približne 64 %. Pararosanilín stmavne pri 200 až 205 °C a rozkladá sa pri 285 °C.

Literatúra

H. G. C. King a U. G. Pruden: The Determination of sulphur dioxide with rosoline dyes (Určenie oxidu siričitého vo farbivách). Analyst 94, 43-48 (1969).