

31980L0779

30.8.1980

URADNI LIST EVROPSKIH SKUPNOSTI

L 229/30

**DIREKTIVA SVETA**  
**z dne 15. julija 1980**  
**o mejnih in priporočenih vrednostih kakovosti zraka za žveplov dioksid in suspendirane delce**

(80/779/EGS)

SVET EVROPSKIH SKUPNOSTI JE

ob upoštevanju Pogodbe o ustanovitvi Evropske gospodarske skupnosti in zlasti členov 100 in 235 Pogodbe,

ob upoštevanju predloga Komisije,

ob upoštevanju mnenja Evropskega parlamenta <sup>(1)</sup>,

ob upoštevanju mnenja Ekonomsko-socialnega odbora <sup>(2)</sup>,

ker programa Evropskih skupnosti o varstvu okolja za leto 1973 <sup>(3)</sup> in 1977 <sup>(4)</sup> predvidevata, da je treba dati prednost ukrepom proti žveplovemu dioksidu in suspendiranim delcem zaradi njihove strupenosti in obstoječega stanja znanj o njihovih učinkih na zdravje ljudi in okolje;

ker bi vsako neskladje med predpisi, ki so že v uporabi ali v pripravi v različnih državah članicah glede žveplovega dioksida in suspendiranih delcev, lahko povzročila neenake pogoje konkurence in posledično neposredno vplivala na delovanje skupnega trga, je predpise na tem področju treba uskladiti, kot je predvideno v členu 100 Pogodbe;

ker je ena izmed osnovnih nalog Evropske gospodarske skupnosti v vsej Skupnosti pospeševati usklajen razvoj gospodarskih dejavnosti ter stalen in uravnotežen napredek; ker si uresničitve tega ni moč predstavljati brez ukrepov za boj proti onesnaženju, izboljšanje kakovosti življenja in varovanje okolja; ker se je treba sklicevati na člen 235 Pogodbe, saj Pogodba ni predvidela potrebnih pooblastil na tem področju;

ker je zlasti zaradi varovanja zdravja ljudi treba določiti mejne vrednosti za ti dve onesnaževali, ki se v točno določenih obdobjih v državah članicah ne smejo preseči; ker te vrednosti temeljijo na izsledkih WHO, zlasti glede razmerja med količino in učinkom, ugotovljenega skupaj za žveplov dioksid in suspendirane delce;

ker kljub sprejetim ukrepom na nekaterih območjih morda ne bo mogoče upoštevati teh mejnih vrednosti; ker je državam članicam zato treba dovoliti začasna odstopanja pod pogojem, da Komisiji posredujejo načrte za postopno izboljšanje kakovosti zraka na teh območjih;

ker naj se določijo priporočene vrednosti tudi kot dolgoročni varnostni ukrepi za zdravje ljudi in okolje ter kot referenčne točke za vzpostavitev posebnih ureditev na območjih, ki jih določijo države članice;

ker morajo biti ukrepi, sprejeti na podlagi te direktive, ekonomsko izvedljivi in v skladu z uravnoteženim razvojem;

ker je treba vzpostaviti primerno spremljanje kakovosti zraka in zlasti upoštevanja mejnih vrednosti; ker naj se zato države članice obvežejo, da bodo vzpostavile merilna mesta za zagotavljanje podatkov, potrebnih za uporabo Direktive;

ker je treba pod določenimi pogoji dopustiti uporabo drugačnih merilnih in vzorčevalnih metod od referenčnih metod, določenih v tej direktivi, saj so v državah članicah v uporabi različne vzorčevalne in analitske metode;

ker mora Direktiva natančno določati različne mejne vrednosti, ki jih je treba upoštevati, kadar so v uporabi drugačne metode, saj nekatere države članice uporabljajo posebne vzorčevalne in analitske metode, ki jih ni lahko vzporejati z referenčnimi metodami; ker naj zadevne države članice poleg svojih merilnih metod izvajajo tudi vzporedne meritve na nizu reprezentativnih postaj z

<sup>(1)</sup> UL C 83, 4.4.1977, str. 44.

<sup>(2)</sup> UL C 204, 30.8.1976, str. 34.

<sup>(3)</sup> UL C 112, 20.12.1973, str. 1.

<sup>(4)</sup> UL C 139, 13.6.1977, str. 1.

uporabo referenčnih metod; ker mora Komisija pripraviti nadaljnje predloge glede teh vzporednih meritev in glede potrebe izogniti se diskriminacijskim predpisom;

ker je glede na tehnični in znanstveni napredek na tem področju zaželen nadaljnji razvoj referenčnih vzorčevalnih in analitskih metod iz te direktive; ker je za olajšanje izvajanja v ta namen potrebnega dela treba predvideti postopek za vzpostavitev tesnega sodelovanja med državami članicami in Komisijo v okviru Odbora za prilagajanje znanstvenemu in tehničnemu napredku,

SPREJEL NASLEDNJO DIREKTIVO:

#### Člen 1

Namen te direktive je določiti mejne vrednosti (Priloga I) in priporočene vrednosti (Priloga II) za žveplov dioksid in suspendirane delce v zraku ter pogoje za njihovo uporabo, da se izboljša:

- varovanje zdravja ljudi,
- varstvo okolja.

#### Člen 2

1. „Mejne vrednosti“ pomeni:

- koncentracije žveplovega dioksida in suspendiranih delcev, sočasno obravnavane v skladu s tabelo A v Prilogi I, in
- koncentracije suspendiranih delcev, obravnavane ločeno v skladu s tabelo B Priloge I,

ki se s ciljem varovanja zlasti zdravja ljudi v točno določenih obdobjih in pod pogoji, določenimi v naslednjih členih, ne smejo preseči na celotnem ozemlju držav članic.

2. „Priporočene vrednost“ pomeni koncentracije žveplovega dioksida in suspendiranih delcev v točno določenih obdobjih, ki so podane v Prilogi II, in naj bi se upoštevale kot:

- dolgoročni varnostni ukrepi za zdravje in okolje,
- referenčne točke za vzpostavitev posebnih ureditev na območjih, ki jih določijo države članice.

#### Člen 3

1. Države članice sprejmejo ustrezne ukrepe, da zagotovijo, da koncentracije žveplovega dioksida in suspendiranih delcev od

1. aprila 1983 niso višje od mejnih vrednosti, določenih v Prilogi I, ne da bi to vplivalo na naslednje določbe.

2. Kadar država članica meni, da obstaja verjetnost, da bi lahko na točno določenih območjih koncentracije žveplovega dioksida in suspendiranih delcev kljub sprejetim ukrepom po 1. aprilu 1983 presegle mejne vrednosti iz Priloge I, o tem obvesti Komisijo pred 1. oktobrom 1982.

Istočasno Komisiji pošlje načrte za postopno izboljšanje kakovosti zraka na teh območjih. Načrti, zasnovani na ustreznih informacijah o naravi, izvoru in razvoju onesnaženja, zlasti zajemajo opis ukrepov, ki so že bili ali bodo sprejeti, ter postopkov, ki jih že izvajajo ali jih bodo izvajale zadevne države članice. Ti ukrepi in postopki morajo koncentracije žveplovega dioksida in suspendiranih delcev v zraku na teh območjih zmanjšati na vrednosti, ki so nižje ali enake mejnim vrednostim iz Priloge I, kakor hitro je mogoče, ali najpozneje do 1. aprila 1993.

#### Člen 4

1. Na območjih, kjer je po mnenju zadevne države članice treba omejiti ali preprečiti predvidljivo preseganje onesnaženosti z žveplovim dioksidom in suspendiranimi delci, ki je posledica razvoja, zlasti rasti mest ali industrije, država članica, upoštevajoč kot referenčno točko priporočene vrednosti iz Priloge II, določi vrednosti, ki morajo biti nižje od mejnih vrednosti v Prilogi I.

2. Na območjih svojega ozemlja, kjer naj bi se po mnenju zadevne države članice omogočilo posebno varovanje okolja, država članica določi vrednosti, ki so na splošno nižje od priporočenih vrednosti v Prilogi II.

3. Države članice obvestijo Komisijo o vrednostih, rokih in časovnih razporedih, ki so jih določile za območja iz odstavkov 1 in 2, ter o vseh ustreznih sprejetih ukrepih.

#### Člen 5

Poleg določb iz člena 3(1) in člena 4(1) si države članice, s ciljem sprejeti nadaljnje varnostne ukrepe za varovanje zdravja ljudi in okolja, prizadevajo za prehod na priporočene vrednosti v Prilogi II, kadarkoli so izmerjene koncentracije višje od teh vrednosti.

## Člen 6

Države članice vzpostavijo merilna mesta, namenjena zbiranju podatkov, potrebnih za uporabo te direktive, zlasti na območjih, kjer obstaja verjetnost, da se bodo približale ali da bodo presegle mejne vrednosti iz člena 3(1), ter na območjih iz člena 3(2); merilna mesta morajo stati na krajih, kjer je onesnaženje domnevno največje in kjer izmerjene koncentracije odražajo lokalne razmere.

## Člen 7

1. Po začetku veljavnosti te direktive države članice najpozneje šest mesecev po izteku (31. marec) letnega referenčnega obdobja obvestijo Komisijo o primerih, ko so bile mejne vrednosti, določene v Prilogi I, presežene ter o zabeleženih koncentracijah.

2. Najpozneje eno leto po izteku letnega referenčnega obdobja obvestijo Komisijo tudi o razlogih za takšne primere in o ukrepih, ki so jih sprejele, da bi se izognile njihovemu ponavljanju.

3. Na zahtevo Komisije ji države članice poleg tega pošljejo informacije o koncentracijah žveplovega dioksida in suspendiranih delcev na katerem koli območju, ki so ga določile na podlagi člena 4(1) in (2).

## Člen 8

Komisija vsako leto objavi zbirno poročilo o uporabi te direktive.

## Člen 9

Izvajanje ukrepov, sprejetih na podlagi te direktive, ne sme povzročiti znatnega poslabšanja kakovosti zraka tam, kjer je raven onesnaženosti z žveplovim dioksidom in suspendiranimi delci v času izvajanja te direktive nizka glede na mejne vrednosti, določene v Prilogi I.

## Člen 10

1. Pri uporabi te direktive države članice uporabijo referenčne metode za vzorčenje in analizo iz Priloge III ali katero koli drugo vzorčevalno in analitsko metodo, za katero v rednih časovnih presledkih Komisiji dokažejo:

— da zagotavlja zadovoljivo povezanost rezultatov s tistimi, ki so pridobljeni z referenčno metodo,

— ali da meritve, opravljene vzporedno z referenčno metodo na nizu reprezentativnih postaj, izbranih v skladu z zahtevami iz člena 6, kažejo, da obstaja razumno stabilno razmerje med rezultati, pridobljenimi s to metodo, in rezultati, pridobljenimi z referenčno metodo.

2. Brez poseganja v določbe te direktive lahko države članice do odločitve Sveta o predlogih Komisije iz odstavka 4 namesto mejnih vrednosti iz Priloge I uporabijo tudi vzorčevalne in analitske metode iz Priloge IV, in vrednosti, povezane s temi metodami, prav tako določene v Prilogi IV.

3. Država članica, ki se odloči izkoristiti določbe odstavka 2, mora kljub temu opraviti vzporedne meritve na nizu reprezentativnih merilnih mest, izbranih v skladu z zahtevami člena 6, da se preveri strogost mejnih vrednosti iz Priloge IV in Priloge I. Rezultati teh vzporednih meritev, vključno s primeri, ko so bile mejne vrednosti iz Priloge I presežene in koncentracije zabeležene, se Komisiji pošiljajo v rednih časovnih presledkih in vsaj dvakrat letno, da se vključijo v letno poročilo, predvideno v členu 8.

4. Komisija po petih letih, vendar v šestih letih od izteka roka 24 mesecev, določenega v členu 15(1), Svetu predloži poročilo o rezultatih vzporednih meritev, opravljenih po odstavku 3, in ob upoštevanju zlasti teh rezultatov in potrebe, da bi se izognili diskriminacijskim predpisom, pripravi predloge, ki se nanašajo na odstavek 2 in Prilogo IV. V poročilu, predvidenem v členu 8, bo Komisija navedla, ali je zabeležila primere znatnega ponavljajočega se preseganja mejnih vrednosti iz Priloge I.

5. Komisija na izbranih mestih v državah članicah in v sodelovanju s slednjimi izvede študije o vzorčenju in analizi žveplovega dioksida ter črnega dima in suspendiranih delcev. Te študije so zlasti namenjene spodbujanju usklajevanja metod vzorčenja in analiziranja teh onesnaževal.

## Člen 11

1. Kadar države članice na obmejnih območjih določijo vrednosti za koncentracije žveplovega dioksida in suspendiranih delcev v zraku v skladu s členom 4(1) in (2), se predhodno posvetujejo. Komisija se lahko udeleži teh posvetovanj.

2. Kadar so ali bi lahko bile mejne vrednosti iz Priloge I ali vrednosti iz člena 4(1) in (2), če so bile slednje predmet

posvetovanj v skladu z odstavkom 1, presežene zaradi znatnega onesnaženja, ki izvira ali bi moglo izvirati iz druge države članice, se zadevne države članice posvetujejo, da bi izboljšale stanje. Komisija se lahko udeleži teh posvetovanj.

#### Člen 12

Postopek za prilagoditev te direktive tehničnemu napredku, določen v členih 13 in 14, vključuje nadaljnji razvoj referenčnih metod za vzorčenje in analizo iz Priloge III. To prilagajanje ne sme povzročiti nobene neposredne ali posredne spremembe učinkovitih vrednosti koncentracij, navedenih v prilogah I in II.

#### Člen 13

1. Za namen iz člena 12 se ustanovi Odbor za prilagajanje te direktive znanstvenemu in tehničnemu napredku, v nadaljnjem besedilu „odbor“; sestavljajo ga predstavniki držav članic s predstavnikom Komisije kot predsednikom.

2. Odbor sprejme svoj poslovnik.

#### Člen 14

1. Kadar se sklicuje na postopek, določen v tem členu, predsednik skliče odbor na lastno pobudo ali na zahtevo predstavnika države članice.

2. Predstavniki Komisije predložijo odboru osnutek ukrepov, ki jih je treba sprejeti. Odbor poda svoje mnenje o osnutku v roku, ki

ga lahko predsednik določi glede na nujnost zadeve. Mnenje se sprejme z večino 41 glasov, pri čemer se glasovi držav članic ponderirajo na način, ki je določen v členu 148(2) Pogodbe. Predsednik ne glasuje.

3. Komisija sprejme predlagane ukrepe, če so v skladu z mnenjem odbora.

Če predlagani ukrepi niso v skladu z mnenjem odbora ali če mnenje ni bilo podano, Komisija brez odlašanja predloži Svetu predlog ukrepov, ki naj se sprejmejo. Svet odloča s kvalificirano večino.

Če Svet ne odloči v treh mesecih po prejemu predloga, predlagane ukrepe sprejme Komisija.

#### Člen 15

1. Države članice sprejmejo zakone in druge predpise, potrebne za usklajitev s to direktivo, v 24 mesecih od njene notifikacije in o tem takoj obvestijo Komisijo.

2. Države članice sporočijo Komisiji besedila predpisov nacionalne zakonodaje, sprejetih na področju, ki ga ureja ta direktiva.

#### Člen 16

Ta direktiva je naslovljena na države članice.

V Bruslju, 15. julija 1980

Za Svet  
Predsednik  
J. SANTER

## PRILOGA I

## MEJNE VREDNOSTI ZA ŽVEPLOV DIOKSID IN SUSPENDIRANE DELCE

(Izmerjene z metodo črnega dima)

## TABELA A

**Mejne vrednosti za žveplov dioksid, izražene v  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , in z njimi povezane vrednosti za suspendirane delce (izmerjene z metodo črnega dima <sup>(1)</sup>), izražene v  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Referenčno obdobje	Mejna vrednost za žveplov dioksid	Povezana vrednost za suspendirane delce
Leto	80 (mediana dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)	> 40 (mediana dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)
	120 (mediana dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)	≤ 40 (mediana dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)
Zima (1. oktober do 31. marec)	130 (mediana dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vso zimo)	> 60 (mediana dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vso zimo)
	180 (mediana dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vso zimo)	≤ 60 (mediana dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vso zimo)
Leto (sestavljeno iz enot 24-urnih merilnih obdobj)	250 <sup>(2)</sup> (98-ti percentil vseh dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)	> 150 (98-ti percentil vseh dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)
	350 <sup>(2)</sup> (98-ti percentil vseh dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)	≤ 150 (98-ti percentil vseh dnevni povprečni vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)

<sup>(1)</sup> Rezultati meritev črnega dima, pridobljeni z metodo OECD, so se konvertirali v gravimetrične enote, kot opisuje OECD (glej Prilogo III).

<sup>(2)</sup> Države članice morajo sprejeti vse ustrezne ukrepe, da zagotovijo, da ta vrednost ni presežena več kot tri zaporedne dni. Poleg tega si morajo države članice prizadevati, da preprečijo in zmanjšajo število primerov preseganja te vrednosti.

TABELA B

**Mejne vrednosti za suspendirane delce (izmerjene z metodo črnega dima <sup>(1)</sup>), izražene v  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** 

Referenčno obdobje	Mejna vrednost za suspendirane delce
Leto	80 (mediana dnevnih povprečnih vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)
Zima (1. oktober do 31. marec)	130 (mediana dnevnih povprečnih vrednosti, izmerjenih skozi vso zimo)
Leto (sestavljeno iz enot 24-urnih merilnih obdobj)	250 <sup>(2)</sup> (98-ti percentil vseh dnevnih povprečnih vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)

<sup>(1)</sup> Rezultati meritev črnega dima, pridobljeni z metodo OECD, so se konvertirali v gravimetrične enote, kot opisuje OECD (glej Prilogo III).

<sup>(2)</sup> Države članice morajo sprejeti vse ustrezne ukrepe, da zagotovijo, da ta vrednost ni presežena več kot tri zaporedne dni. Poleg tega si morajo države članice prizadevati, da preprečijo in zmanjšajo število primerov preseganja te vrednosti.

## PRILOGA II

## PRIPOROČENE VREDNOSTI ZA ŽVEPLOV DIOKSID IN SUSPENDIRANE DELCE

(Izmerjene z metodo črnega dima)

## TABELA A

Priporočene vrednosti za žveplov dioksid v  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Referenčno obdobje	Priporočena vrednost za žveplov dioksid
Leto	40 do 60 (aritmetična sredina dnevni povprečnih vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)
24 ur	100 do 150 (dnevna povprečna vrednost)

## TABELA B

Priporočene vrednosti za suspendirane delce (izmerjene z metodo črnega dima <sup>(1)</sup>) v  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Referenčno obdobje	Priporočena vrednost za suspendirane delce
Leto	40 do 60 (aritmetična sredina dnevni povprečnih vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)
24 ur	100 do 150 (dnevna povprečna vrednost)

<sup>(1)</sup> Rezultati meritev črnega dima, pridobljeni z metodo OECD, so se konvertirali v gravimetrične enote, kot opisuje OECD (glej Prilogo III).

## PRILOGA III

**REFERENČNE VZORČEVALNE IN ANALITSKE METODE, KI SE UPORABLJAJO V OKVIRU TE DIREKTIVE**

## A. ŽVEPLOV DIOKSID

Pri referenčni vzorčevalni metodi za določanje žveplovega dioksida se uporabi oprema, opisana v mednarodnem standardu ISO-4219, prva izdaja 1979/09/15. Interval vzorčenja je navadno 24 ur.

Referenčna analitska metoda je metoda, podrobno opisana v Prilogi V; temelji na osnutku mednarodnega standarda ISO DP-6767, revidirano februarja 1979: „Kakovost zraka – določanje masne koncentracije žveplovega dioksida v zunanjem zraku – tetrakloromerkurat (TCM)/pararosanilin“. Ta analitska metoda temelji na načelu kolorimetrične reakcije s pararosanilinom.

## B. SUSPENDIRANI DELCI

Za določanje črnega dima in njegovo konverzijo v gravimetrične enote se šteje, da je metoda, ki jo je standardizirala delovna skupina OECD za metode merjenja onesnaženosti zraka in nadzorne tehnike (1964), referenčna metoda.

Pri zgoraj omenjenih metodah, ki sta ju standardizirala ISO oziroma OECD, se jezikovne inačice, ki sta jih ti organizaciji objavili, štejejo za avtentične, skupaj z drugimi inačicami, ki jih bo Komisija potrdila kot skladne z izvirmiki.

---



## PRILOGA IV

**MEJNE VREDNOSTI ZA ŽVEPLOV DIOKSID IN SUSPENDIRANE DELCE (IZMERJENE Z GRAVIMETRIČNO METODO), KI SE UPORABLJAJO V OKVIRU ČLENA 10(2)**

TABELA A

**Mejne vrednosti za žveplov dioksid, izražene v  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** 

Referenčno obdobje	Mejna vrednost za žveplov dioksid
Leto	140 (aritmetična sredina 30-minutnih vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)
Leto (sestavljeno iz enot 30-minutnih merilnih obdobj)	400 (95-ti percentil vseh 30-minutnih vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)

TABELA B

**Mejne vrednosti za suspendirane delce (izmerjene z gravimetrično metodo, opisano v (ii) spodaj), izražene v  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** 

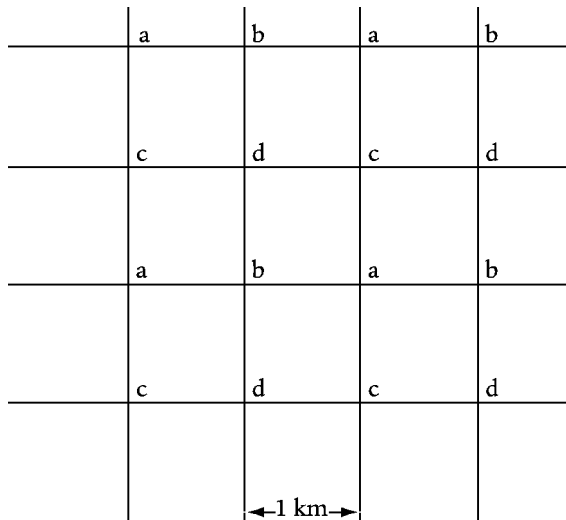
Referenčno obdobje	Mejna vrednost za suspendirane delce
Leto	150 (aritmetična sredina dnevnih povprečnih vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)
Leto (sestavljeno iz enot 24-urnih merilnih obdobj)	400 (95-ti percentil vseh dnevnih povprečnih vrednosti, izmerjenih skozi vse leto)

**Vzorčevalne in analitske metode, ki se uporabijo v okviru člena 10(2), so za:****(i) Žveplov dioksid**

- *Vzorčevalna metoda:* merilno mesto, ki dopuščajo „naključno“ vzorčenje, se uporabijo v mreži take vrste, kot je predstavljeno na Sliki 1. Na vsaki točki mreže se na leto odvzame vsaj 13 vzorcev med 8:00 in 16:00 med delavniki. Različni vzorci se zbirajo neprekinjeno 30 minut v rednih intervalih skozi vse leto, na primer kot sledi:

Prvi dan se vzorci odvezajo na točkah, označenih z „a“ na Sliki 1, drugi dan na točkah, označenih z „b“, tretji dan na točkah, označenih s „c“, in četrti dan na točkah, označenih z „d“. Vzorčenja se ponovijo za vsako točko v štiritedenskih intervalih za različna 30-minutna obdobja, izbrana „naključno“.

- Ocenjevalno obdobje: eno leto,
- število točk: 16 v mreži,
- trajanje vzorčenja: neprekinjenih 30 minut med 8.00 in 16.00 med delavniki,
- število vzorcev na točko: vsaj 13,
- skupno število vzorcev: vsaj 208.



Slika 1

**Shema vzorčenja**

— *Analitska metoda*: referenčna metoda iz Priloge III. Uporabi se postopek, določen v členu 10(1).

**(ii) Suspendirane delce**

— *Vzorčevalna metoda*:

1. Suspendirani delci se zberejo na membranskih ali steklenih filterih
2. Vzorčevalni sistem sestavljajo:
  - filter,
  - držalo za filter,
  - črpalka,
  - volumetrični plinomer.
3. Vzorčevalni sistem ne vključuje naprave za frakcioniranje.
4. Trajanje vzorčenja je 24 ur.
5. Filter je zaščiten pred neposrednim odlaganjem delcev s sedimentacijo in pred neposrednim vplivom atmosferskih razmer.
6. Uporabljeni filtri naj bodo več kot 99 % učinkoviti za delce z aerodinamičnim premerom 0,3 µm.
7. Hitrost zraka na površini filtra je med 33 in vključno 55 cm/s. Zmanjšanje hitrosti med vzorčenjem ne sme preseči 5 %, če se uporabijo stekleni filtri, ali 25 %, če se uporabijo membranski filtri.
8. Število vzorčenj, opravljenih skozi vse leto, mora biti vsaj 100, enakomerno razporejenih skozi celo obdobje.

— *Analitska metoda*:

- (a) Analiza se izvaja s tehtanjem.
- (b) 1. Membranske filtre je treba klimatizirati pred in po vzorčenju tako, da so dve uri na konstantni temperaturi med 90 in 100 °C in nato pred tehtanjem za dve uri postavljeni v izparjevalnik.
- (b) 2. Steklene filtre je treba klimatizirati pred in po vzorčenju tako, da so pred tehtanjem za 24 ur na temperaturi 20 °C in pri 50 %-ni vlažnosti.

## PRILOGA V

## REFERENČNA METODA ZA ANALIZO ŽVEPLOVEGA DIOKSIDA

**Kakovost zraka – Določanje masne koncentracije žveplovega dioksida v zunanjem zraku – Tetrakloromerkuratna (TCM)/pararosanilinska metoda**

## 1. PREDMET

Ta osnutek mednarodnega standarda določa spektrofotometrično metodo za določanje masne koncentracije žveplovega dioksida v zunanjem zraku. Standard sestavljajo vzorčevalne in analitske metode.

## 2. PODROČJE UPORABE

S postopkom, opisanim v tem standardu, se lahko določijo koncentracije žveplovega dioksida v zraku med 7 in 1 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

*Opomba*

Če je treba določiti višje koncentracije, se lahko uporabijo volumni raztopin vzorcev ali vzorci zraka, ki so manjši kot je določeno v tem standardu. V tem primeru se absorpcijska učinkovitost sistema določi s proučevanimi volumni in koncentracijami.

Moteči vplivi težkih kovin, dušikovih oksidov, ozona in reduciranih žveplovih spojin (npr. vodikov sulfid in merkaptani) se odpravijo ali zmanjšajo na minimum. Žveplena kislina in sulfati ne vplivajo moteče. V preizkusih se ni pokazal moteč vpliv žveplovega trioksida, saj v absorpcijski raztopini predvidoma hidrira v žvepleno kislino.

## 3. PRINCIP

Izmerjen vzorec zraka se prepiha skozi raztopino natrijevega tetrakloromerkurata (TCM), žveplov dioksid, navzoč v zraku, pa se absorbira s formiranjem diklorosulfitomerkuratnega kompleksa.

Vzorčna raztopina se obdela z raztopino sulfamidne kisline, da se uniči nitritov anion, ki nastane iz dušikovih oksidov, navzočih v zraku. Nato se obdela z raztopinami formaldehida in jedko-beljenega pararosanilina, ki vsebuje fosforno kislino, da se pridobi vrednost pH  $1,6 \pm 0,1$ .

Pararosanilin, formaldehid in bisulfidni anion reagirajo, pri čemer nastane intenzivno obarvana pararosanilinska metilsulfonska kislina, ki se obnaša kot dvoobarvni indikator ( $\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$  pri pH  $1,6 \pm 0,1$ ).

Koncentracija žveplovega dioksida je razvidna iz kalibracijskega grafa, sestavljenega na osnovi kalibracije plinskih mešanic (6.3.1). Glede na razpoložljivo opremo v laboratoriju je v določenih primerih priporočeno, da se pri rutinskih pregledih kalibracijske plinske mešanice nadomestijo z raztopinami natrijevega bisulfita, katerega koncentracija je znana. Vendar pa naj se ta postopek uporabi samo po pravilni kalibraciji s pripomočkom za pronicanje.

## 4. REAGENTI

## 4.1 Vsi reagenti so analitične kakovosti (pro analysi).

Če ni drugače navedeno, omembe vode pomenijo destilirano vodo. Voda ne sme vsebovati oksidantov in naj se po možnosti dvakrat destilira v opremi, ki je v celoti iz stekla.

## 4.2 Absorpcijska raztopina: 0,04 mol/l natrijevega tetrakloromerkurata (TCM).

V vodi raztopite 10,9 g živosrebrega (II) klorida, 4,7 g natrijevega klorida in 0,07 g dinatrijeve soli etilendiamintetracetne kisline (EDTA) in razredčite do 1 l.

Raztopina je stabilna več mesecev in naj se zavrže, če nastane oborina.

#### Opombe

1. Količina dodane EDTA odpravlja možne moteče vplive težkih kovin do 60 µg železa (III), 10 µg mangana (II), 10 µg kroma (III), 10 µg bakra (II) in 22 µg vanadija (V) v 10 ml absorpcijske raztopine.
2. Raztopina je zelo strupena in je z njo treba ustrezno ravnati. Metoda za izločanje živega srebra po analizi je opisana v Prilogi C. Če absorpcijska raztopina pride v stik s kožo, jo je treba takoj sprati z vodo.

#### 4.3 Klorovodikova kislina, 1 mol/l

Raztopite 86 ml koncentrirane klorovodikove kisline, HCl ( $\rho = 1,19$  g/ml), do 1 litra.

#### 4.4 Pararosanilinski vodikov klorid, 0,2 %-na osnovna raztopina

Raztopite 0,2 g pararosanilinskega vodikovega klorida,  $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$  v 100 ml klorovodikove kisline (4.3)

#### Opomba

Pararosanilinski vodikov klorid, ki se uporabi za pripravo osnovne raztopine, mora imeti čistost višjo od 95 % (glej Prilogo D) in največjo absorpcijo pri 540 nm v acetatni kislini – natrijev acetatni pufer (0,1 mola/l). Poleg tega naj absorbanca neobarvanega reagenta ne presega 0,10, kadar se neobarvan reagent pripravi v skladu s postopkom, opisanim v oddelku 6.2.

Reagente, ki ne izpolnjujejo teh zahtev, je treba zavreči ali prečistiti. Prečiščevanje se lahko doseže s kristalizacijo ali ekstrakcijo (glej Prilogo D).

#### 4.5 Fosforna (V) kislina, 3 mol/l

Raztopite 205 ml koncentrirane fosforne (V) kisline,  $H_3PO_4$  ( $\rho = 1,69$  g/ml), v vodi do 1 l.

#### 4.6 Pararosanilinska reagentna raztopina

Nakapajte 20 ml gotove raztopine pararosanilinskega vodikovega klorida (4.4) in 25 ml fosforne kisline (4.5) v 250-mililitrsko volumetrično steklenico in do oznake napolnite z vodo.

Ta reagent je stabilen več mesecev, če se shrani v temnem prostoru.

#### 4.7 Formaldehid, delovna raztopina

Nakapajte 5 ml 40 %-ne formaldehidne raztopine, HCHO, v litrsko volumetrično steklenico in do oznake napolnite z vodo. Raztopina se pripravi vsak dan sproti.

#### 4.8 Sulfaminska kislina, 0,6 %-na delovna raztopina

Raztopite 0,6 g sulfaminske kisline,  $NH_2SO_3H$ , v 100 ml vode. Ta raztopina je stabilna nekaj dni, če je zaščiten pred zrakom.

#### 4.9 Natrijeva disulfatna (IV) raztopina. Osnovna raztopina

Raztopite 0,3 g natrijevega disulfata (IV),  $Na_2S_2O_5$ , v 500 ml v sveže prevrete in ohlajene destilirane vode (boljša je dvakrat destilirana voda, iz katere so bili odstranjeni plini). Raztopina vsebuje od 320 do 400 µg ekvivalentov žveplovega dioksida na mililiter. Dejanska koncentracija se določi z dodajanjem presežka joda volumnu raztopine in povratnim titriranjem s standardizirano raztopino natrijevega tiosulfata (glej Prilogo B).

Raztopina je nestabilna.

#### 4.10 Standardna raztopina natrijevega bisulfita

Takoj po standardizaciji osnovne raztopine natrijevega disulfata (IV) (4.9) nakapajte 2,0 ml raztopine v 100-mililitrsko volumetrično steklenico in napolnite do oznake z raztopino natrijevega tetrakloromerkurata (4.2).

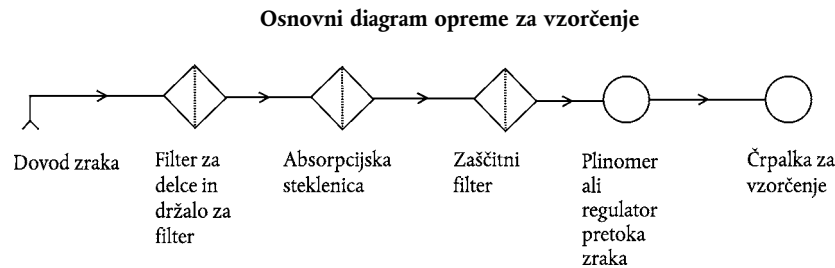
Ta raztopina je stabilna 30 dni, če je shranjena pri 5 °C. Če se shrani pri sobni temperaturi, bo stabilna samo en dan.

## 5. OPREMA

## 5.1 Vzorčevalna oprema

Oprema, ki se uporablja za vzorčenje, je navedena v ISO/DIS 4219, Kakovost zraka – Določanje plinskih spojin v zunanjem zraku – Vzorčevalna oprema, kot je prikazana na Sliki 1.

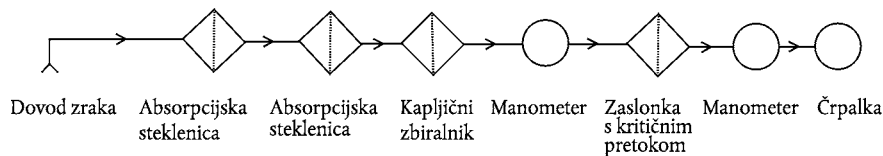
Slika 1



Namesto plinomera se lahko uporabi hipodermična igla kot zaslonka s kritičnim pretokom v termostatu. V tem primeru mora črpalka biti zmožna doseči  $p_d/p_u \leq 0,5$ , pri čemer sta  $p_d$  in  $p_u$  tlaka v smeri toka oziroma v nasprotni smeri toka igle (glej 5.5).

Slika 2

Oprema je prikazana na Sliki 2.



## 5.2 Absorpcijske steklenice

Zadovoljive absorpcijske steklenice naj bi imele absorpcijsko učinkovitost za žveplov dioksid vsaj 95 %. Primeri ustreznih absorpcijskih steklenic so navedeni v Prilogi A.

Absorpcijska učinkovitost se spreminja z geometrijo steklenice, velikostjo plinskih mehurčkov in njihovim kontaktnim časom z raztopino. Določimo jo lahko tako, da v sistem vzorčenja vključimo drugo absorpcijsko steklenico zaporedno za prvo in primerjamo količino žveplovega dioksida, izmerjenega v prvi steklenici, s skupno količino žveplovega dioksida v obeh steklenicah. Pri delu s steklenimi cevkami za vzorčenje plinov pod pogoji, opisanimi v oddelku 6.1, je bila izmerjena absorpcijska učinkovitost čez 98 %.

Uporaba mešanic žveplovega dioksida in zraka za kalibracijo, kot je opisana v določbi 6.3.1, samodejno pokaže absorpcijsko učinkovitost sistema.

## 5.3 Absorbent vodikovega sulfida

Steklena cevka, napolnjena s stekleno volno, prepojena z raztopino, ki vsebuje 0,5 % srebrnega sulfata,  $Ag_2SO_4$  in 2,5 % kalijevega vodikovega sulfata,  $KHSO_4$ . Impregnacija se izvede tako, da se raztopina dvakrat spusti skozi cevko, steklena volna se posuši z ogrevanjem v dušikovem curku.

## 5.4 Vzorčevalne steklenice

Polietilenske steklenice, 100 ml, za prenos izpostavljene absorpcijske raztopine v laboratorij.

## 5.5 Manometer

Dva manometra, ki sta natančna do 1 000 Pa za merjenje tlaka, kadar namesto plinomera uporabimo zaslonko s kritičnim pretokom.

## 5.6 Spektrofotometer ali kolorimeter

Spektrofotometer ali kolorimeter, primeren za merjenje absorbance pri valovni dolžini približno 550 nm. Pri spektrofotometru naj se uporabi valovna dolžina 548 nm. Če se uporabi kolorimeter, naj ima filter maksimalno prepustnost pri približno 550 nm. Težave z neobarvanim reagentom lahko nastanejo pri uporabi opreme, ki ima razpon spektra širši od 20 nm.

Pri merjenju absorbance uporabite isto celico za vzorce in standardne raztopine. Če se uporabi več kot ena celica, se morajo celice spektrofotometrično ujemati.

## 6. POSTOPEK

### 6.1 Vzorčenje

Prenesite 10 ml raztopine TCM (4.2) v absorpcijsko steklenico in jo vstavite v sistem vzorčenja (Slika 1). Med vzorčenjem zaščitite absorpcijsko raztopino pred direktno sončno svetlobo, tako da pokrijete absorpcijsko steklenico s primernim ovojem, kot je aluminijasta folija, da preprečite razpad. Trajanje in stopnja pretoka pri vsesavanju sta odvisna od koncentracije žveplovega dioksida v zraku.

Pri steklenih cevkah za vzorčenje plinov naj bo prostorninski pretok med 0,5 l/min in 1 l/min. Minimalna količina vsesanega zraka naj bo 25 l.

Za najboljše rezultate naj se izbereta stopnja pretoka in čas vzorčenja, pri katerih se doseže absorpcija 0,5 do 3,0  $\mu\text{g}$  (0,2 do 1,2  $\mu\text{l}$  pri 25 °C in 101,325 kPa) žveplovega dioksida na ml absorpcijske raztopine.

Če naj bi zrak vseboval vodikov sulfid, ga je treba izločiti z absorberjem vodikovega sulfida (5.3). Namestite absorber med filter delcev in absorpcijsko steklenico.

Po vzorčenju določite prostornino vzorčenega zraka in zabeležite atmosfersko temperaturo in tlak (7.1, Opomba). Če je treba vzorec hraniti več kot 24 ur pred analizo, ga shranite pri 5 °C.

#### *Opomba*

Če se v vzorčeni raztopini pojavi oborina, je najbrž nastala zaradi reakcije Hg II z reducirano žveplovo spojino. Pred analizo odstranite oborino s filtracijo ali centrifugiranjem.

### 6.2 Analiza

Vzorce je treba pustiti stati vsaj 20 minut po vzorčenju, da se ujetemu ozonu omogoči razpad. Potem prenesite vzorčeno raztopino kvantitativno v 25-mililitrsko volumetrično steklenico in uporabite približno 5 ml vode za spiranje.

Pripravite neobarvan reagent tako, da dodate 10 ml neizpostavljenе absorpcijske raztopine (4.2) v 25-mililitrsko volumetrično steklenico, dodajte reagente, kot je opisano spodaj in odčitajte absorbanco iz 10-milimetrskih celic destilirane vode. Primerjate vrednost z vrednostjo, ki ste jo odčitali pri neobarvanosti med sestavljanjem kalibracijske krivulje. Več kot 10 % razlike med vrednostima nakazujejo kontaminacijo destilirane vode ali reagentov ali razpad slednjih, zato je v tem primeru treba pripraviti sveže reagente.

Dodajte 1 ml raztopine sulfonske kisline (4.8) v vsako steklenico in pustite 10 minut, da reagira, da se uniči nitrat iz dušikovih oksidov. Potem pravilno nakapajte 2 ml formaldehidne raztopine (4.7) in 5 ml pararosanilinskega reagenta (4.6) v steklenice. Napolnite do oznake s sveže prevreto in ohlajeno destilirano vodo in shranite v termostatu pri 20 °C. Po 30 do 60 minutah izmerite absorbanco vzorca in neobarvanega reagenta z destilirano vodo v referenčni celici.

Ne puščajte obarvane raztopine v celici, ker se na stenah naredi barvna prevleka.

#### *Opomba*

Določeni časovni presledki med dodajanjem posameznega reagenta, npr. vsako minuto, zagotavljajo boljšo obnovljivost obarvanja.

Raztopine z absorbanco, ki presega absorbanco najvišje koncentracije, uporabljene za kalibracijo, se lahko do šestkratno razredčijo z neobarvanim reagentom, da se absorbanca odčita s skale. Vendar pa je odčitana vrednost samo indikativna v okviru  $\pm 10\%$  dejanske absorpcijske vrednosti.

### 6.3 Kalibracija

#### 6.3.1 Kalibracija z mešanico žveplovega dioksida in zraka

Mešanice žveplovega dioksida in zraka se pripravijo v skladu z ISO/DIS 6349.

Za izris kalibracijskega grafa, ki je prikaz absorbance glede na koncentracijo žveplovega dioksida, so potrebne vsaj štiri različne ravni koncentracije žveplovega dioksida v razponu, predpisanem v oddelku 2.

Postopka vzorčenja in analize, opisana pod 6.1 oziroma 6.2, se uporabljata za vsako od kalibracijskih plinskih mešanic. Vrednosti absorbance se začitajo glede na dane koncentracije žveplovega dioksida in nastane kalibracijski graf.

#### 6.3.2 Kalibracija z raztopino natrijevega bisulfit

Nakapajte kalibrirane odmerke standardne raztopine natrijevega bisulfit (4.10), 0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 in 5,0 ml, v niz 25-mililitrskih volumetričnih steklenic. Dodajte dovolj raztopine natrijevega tetrakloromerkurata (4.2) v vsako od steklenic, da se prostornina poveča do približno 10 ml. Potem dodajte reagente, kot je opisano v 6.2. Izmerite absorbance z destilirano vodo v referenčni celici. Za večjo natančnost je treba uporabiti kopel s stalno temperaturo. Temperatura pri kalibraciji se ne sme razlikovati od temperature pri analizi za več kot  $\pm 1$  °C.

Začrtajte absorbance raztopin (kot ordinate) glede na mikrograme žveplovega dioksida, izračunane v skladu s Prilogo B. Nastane linearno razmerje. Presečna točka z navpično osjo, ki najbolje ustreza točkam, je običajno v okviru 0,02 odčitanih enot absorbanc neobarvanega reagenta (ničelni standard), če se uporabijo 10-milimetrske celice. Ocenite kalibracijski faktor (recipročen naklonu krivulje). Kalibracijski faktor se lahko uporabi za izračun rezultatov, pod pogojem, da ni radikalnih sprememb temperature ali pH. Na serijo meritev se priporoča vsaj en kontrolni vzorec, da se zagotovi zanesljivost tega faktorja.

## 7. IZRAŽANJE REZULTATOV

### 7.1 Izračun

Izračunajte masno koncentracijo žveplovega dioksida po naslednji enačbi:

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

pri čemer je

$SO_2$  = masna koncentracija žveplovegadioksida v mikrogramih nakubični meter

f = kalibracijski faktor (glej 6.3.2)

$a_s$  = absorbanca vzorčne raztopine

$a_b$  = absorbanca neobarvanega reagenta

V = volumen vzorčenega zraka v kubičnih metrih

#### Opomba

Če je treba izračunati masno koncentracijo žveplovega dioksida pri referenčnih pogojih (25 °C, 1 bar), je treba prostornino vzorčenega zraka V nadomestiti z ustrežno vrednostjo volumen pod referenčnimi pogoji,  $V_R$ :

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

pri čemer je

P = barometrični tlak v barih

T = temperatura vzorčenega zraka v °C

### 7.2 Meja detekcije

Meja detekcije žveplovega dioksida v 10 ml vzorčene raztopine TCM je med 0,2 in 1,0  $\mu\text{g}$  (na osnovi dvakratne standardne deviacije). Ta vrednost ustreza masnim koncentracijam žveplovega dioksida med 7 in 33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0,02 – 0,011 ppm) v 30-litrskem vzorcu zraka (npr. ena ura vzorčenja pri 0,5 l/min).

### 7.3 Natančnost in točnost

Natančnost in točnost metode še nista bili niti določeni do nobene ravni gotovosti na raznih koncentracijah žveplovega dioksida niti ni bila absolutna učinkovitost zbiranja znana za širok izbor možnih sistemov vzorčenja in preskušanja.

Ugotovljeno je bilo, da je relativna standardna deviacija primerljive TCM-metode za ponavljanje 17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pri koncentraciji 1 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .<sup>1</sup>

## 8. LITERATURA

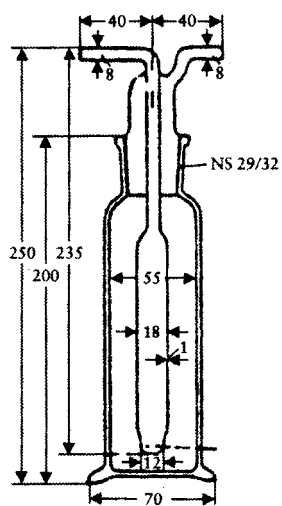
(<sup>1</sup>) H. C. McKee, R. E. Childers, O. Saenz: Collaborative Study of Reference Method for Determination of Sulphur Dioxide in the Atmosphere (Pararosaniline Method). Contract CPA 70-40, SwRI Project 21-2811. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N. C., September 1971.

---



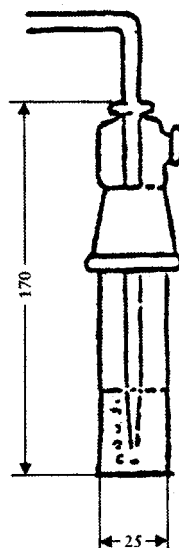
## PRILOGA A

## MODELI ABSORBERJEV



Muenkejeva steklenica

štiri 75-mililitrske odprtine, ena na dnu,  
vsaka premera 1,5 Ø



Steklena cevka za vzorčenje plinov

## PRILOGA B

## STANDARDIZACIJA OSNOVNE RAZTOPINE NATRIJEVEGA BISULFITA (4.9)

## B.1 Reagenti

## B.1.1 Jodova raztopina, 0,05 mol/l

## Osnovna raztopina

Zatehtajte 12,7 g joda I<sub>2</sub> v 250-mililitrsko čašo, dodajte 40 g kalijevega jodida (KI), in 25 ml vode. Mešajte, dokler se v celoti ne raztopi, in prelijte raztopino količinsko v 1-litrsko volumetrično steklenico. Do oznake razredčite z vodo.

## B.1.2 Jodova delovna raztopina, približno 0,005 mol/l

Razredčite 50 ml jodove osnovne raztopine (B.1.1) z vodo do 500 ml.

## B.1.3 Škrob-indikatorska raztopina, 0,2 %

Zmeljite 0,4 g topljivega škroba in 0,002 g živosrebrnega (II) jodida, (HgI<sub>2</sub>) (konzervans) z malo vode in počasi dodajajte pasto v 200 ml vrele vode. Nadaljujte z vretjem, dokler raztopina ni bistra, ohladite in prelijte v steklenico s steklenim zamaškom.

## B.1.4 Raztopina natrijevega tiosulfata, približno 0,1 mol/l

Raztopite 25 g natrijevega tiosulfata pentahidrata, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O v 1 litru sveže prevrete in destilirane vode in raztopini dodajte 0,1 g natrijevega karbonata. Pred standardizacijo pustite raztopino stati en dan.

Za standardizacijo zatehtajte 1,5 g kalijevega jodata, KIO<sub>3</sub>, primarne standardne stopnje, posušenega pri 180 °C, v 500-mililitrsko volumetrično steklenico in do oznake razredčite z vodo. V 500-mililitrsko jodovo steklenico nakapajte 50 ml raztopine jodata. Dodajte 2 g kalijevega jodida in 10 ml 1:10 raztopine koncentrirane klorovodikove kisline. Zamašite steklenico. Po petih minutah titrirajte z raztopino natrijevega tiosulfata do blede rumene barve. Dodajte 5 ml škrob-indikatorja in končajte titracijo. Izračunajte molarnost raztopine natrijevega tiosulfata, M, kot sledi

$$M = \frac{\text{g KIO}_3 \times 10^3 \times 0,1}{\text{ml raztopine natrijevog a tiosulfat a} \times 35,67}$$

## B.1.5 Raztopina natrijevega tiosulfata, približno 0,01 mol/l

Razredčite 50,0 ml raztopine natrijevega tiosulfata (B.1.4) s 500 ml vode in zmešajte. Raztopina ni stabilna in jo je treba z razredčenjem standardizirane raztopine natrijevega tiosulfata (B.1.4) pripraviti svežo na dan uporabe.

## B.2 Postopek

Nalijte 25 ml vode v 500-mililitrsko steklenico in nakapajte 50 ml jodove raztopine (B.1.2) v steklenico (tukaj označeno steklenica A/neobarvan reagent). Nakapajte 50 ml osnovne raztopine natrijevega bisulfita (4.9) v drugo 500-mililitrsko steklenico in nakapajte 50 ml jodove raztopine (B.1.2) v to steklenico (tukaj označeno B/vzorec). Zamašite steklenici in pustite pet minut da reagira. Z bireto, napolnjeno z raztopino natrijevega tiosulfata (B.1.5), titrirajte steklenici eno za drugo do blede rumene barve. Potem dodajte 5 ml raztopine škroba (B.1.3) in nadaljujte s titracijo, dokler modra barva ne izgine. Izračunajte koncentracijo žveplovega dioksida v osnovni raztopini natrijevega bisulfita (4.9):

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

A = volumen raztopine natrijevega tiosulfata (B.1.5), potreben za titracijo neobarvanega reagenta, v mililitrih.

B = volumen raztopine natrijevega tiosulfata (B.1.5), potrebna za titracijo vzorca, v mililitrih.

M = molarnost raztopine natrijevega tiosulfata (= 0,01).

K = mikro ekvivalentna teža za žveplov dioksid = 32,030.

V = uporabljena osnovna raztopina natrijevega bisulfitu, v mililitrih.

Koncentracija žveplovega dioksida v standardni raztopini bisulfitu (4.10) se izračuna tako, da se rezultat deli s 50.

---

## PRILOGA C

## ODSTRANJEVANJE ŽIVEGA SREBRA IZ OSTANKOV RAZTOPIN

Ta priloga opisuje metodo za odstranjevanje živega srebra iz ostankov raztopin, ki nastanejo ob uporabi absorpcijske raztopine (4.2).

**C.1 Reagenti**

- C.1.1 Raztopina natrijevega hidroksida, približno 400 g NaOH na liter
- C.1.2 Vodikov peroksid,  $H_2O_2$ , približno 30 %, (tehnične kakovosti)
- C.1.3 Natrijev sulfid nona hidrat,  $Na_2S \cdot 9H_2O$  (tehnične kakovosti)

**C.2 Postopek**

polietilensko posodo s prostornino približno 50 l zberite ostanke raztopin, v katerih je delež živega srebra previsok, da bi jih lahko odvrgli v kanalizacijo. Ko izbran volumen doseže približno 40 l, med mešanjem zračnih mehurčkov v raztopino dodajte v naslednjem zaporedju del raztopine natrijevega hidroksida (C.1.1), ki zadostuje za nevtralizacijo, nato še dodatnih 400 ml. Dodajte 100 g natrijevega sulfida (C.1.3) in po 10 minutah počasi dolijte 400 ml raztopine vodikovega peroksida (C.1.2).

Pustite mešanico stati 24 ur in potem odlijte in zavržite bistro tekočino. Oborino prestavite v drugo posodo.

---

## PRILOGA D

## LASTNOSTI IN ČIŠČENJE PARAROSANILINSKEGA VODIKOVEGA KLORIDA

## D.1 Preskus čistosti reagenta

Razredčite 1 ml raztopine PRA (4.4) na 100 ml z destilirano vodo. Prelijte 5 ml v 50-mililitrsko volumetrično steklenico in dodajte 5 ml 0,1 M kisle puferske acetatne raztopine kisló-natrijevega acetata. Do oznake razredčite z vodo in zmešajte.

Počakajte eno uro in potem izmerite absorbanco raztopine v spektrofotometru pri valovni dolžini 540 nm v 10-milimetrski celici.

Izračunajte koncentracijo pararosanilina (PRA) z naslednjo enačbo:

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

pri čemer je:

$K = 21\,300$ .

Če je čistost pararosanilina pod 95 %, je treba reagent prečistiti po enem od postopkov, opisanih v D.2 in D.3.

## D.2 Čiščenje z ekstrakcijo

250-mililitrskem liju ločniku uravnotežite po 100 ml 1-butanola in 1 M HCl. Zatehtajte 0,1 g pararosanilinskega vodikovega klorida (PRA) v čašo. Dodajte 50 ml uravnotežene kisline in pustite stati nekaj minut. Dodajte 50 ml uravnoteženega 1-butanola v 125-mililitrski lij ločnik. Prelijte raztopino kisline, ki vsebuje barvilo, v lij in ekstrahirajte. Vijolična nečistoča bo prešla v organsko fazo. Prelijte spodnjo (vodeno) fazo v drug lij ločnik in dodajte 20-mililitrske dele 1-butanola. To je navadno dovolj za odstranitev skoraj vse vijolične nečistoče, ki prispeva k neobarvanju reagenta. Če se po petih ekstrakcijah vijolična nečistoča še naprej pojavlja v 1-butanol fazi, zavrzite to serijo barvila.

Po zadnji ekstrakciji filtrirajte vodeno fazo skozi bombažen zamašek v 50-mililitrsko volumetrično steklenico in povečajte prostornino z 1 M HCl. Ta osnovni reagent bo rumenkasto rdeč.

*Opomba*

Nekatere serije 1-butanola vsebujejo oksidante, ki ustvarjajo potrebo po žveplovem dioksidu. Preverite tako, da pretreseste 20 ml 1-butanola s 5 ml 15 %-ne raztopine kalijevega jodida. Če se v alkoholni fazi pojavi rumena barva, ponovno destilirajte 1-butanol iz srebrovega oksida.

## D.3 Prečiščenje s ponovno kristalizacijo

Raztopite 1 g pararosanilinskega vodikovega klorida v 250 ml 2,5 M klorovodikove kisline. Pustite raztopino stati dve uri pri sobni temperaturi. Po filtraciji se pararosanilin znova obori z dodajanjem majhnega presežka 2,5 M raztopine natrijevega hidroksida.

Zberite oborino na filtrskem liju (poroznost 3). Filtrat bi moral ostati neobarvan. Izperite oborino z destilirano vodo, da se odstrani presežek natrijevega hidroksida in nastane natrijev klorid.

Raztopite oborino v 70 ml metanola, segretega do vrenja, in na koncu dodajte 300 ml vode pri 80 °C. Pustite raztopino stati pri sobni temperaturi. Pararosanilin se počasi znova obori. Proizvod ponovne kristalizacije je približno 64 %. Pararosanilin potemni med 200 in 205 °C in razpade pri 285 °C.

*Literatura*

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