31982L0242

22.4.1982 ÚRADNÝ VESTNÍK EURÓPSKYCH SPOLOČENSTIEV L 109/1

SMERNICA RADY

z 31. marca 1982

o aproximácii právnych predpisov členských štátov týkajúcich sa testovacích metód biologickej odbúrateľnosti neiónových povrchovo aktívnych látok a ktorá mení a dopĺňa smernicu 73/404/EHS

(82/242/EHS)

RADA EURÓPSKYCH SPOLOČENSTIEV,

so zreteľom na Zmluvu o založení Európskeho hospodárskeho spoločenstva, najmä na jej článok 100,

so zreteľom na návrh Komisie ([1]),

so zreteľom na stanovisko Zhromaždenia ([2]),

so zreteľom na stanovisko Hospodárskeho a sociálneho výboru ([3]),

keďže testovacie metódy platiace v členských štátoch sledujú síce rovnaký cieľ, v určitých ohľadoch sa líšia a preto sú v neprospech správneho fungovania spoločného trhu;

keďže smernica Rady 73/404/EHS z 22. novembra 1973 o aproximácii zákonov členských štátov o detergentoch ([4]) ustanovuje v článku 4 prijatie smerníc, ktoré presne určujú testovacie metódy, ako aj vhodné prípustné odchýlky na umožnenie dosiahnutia súladu s požiadavkami tejto smernice, ktoré sa majú zaviesť; keďže smernica Rady 73/405/EHS z 22. novembra 1973 o aproximácii právnych predpisov členských štátov o testovacích metódach biologickej odbúrateľnosti aniónových povrchovo aktívnych látok ([5]) presne tieto metódy a prípustné odchýlky pre aniónové povrchovo aktívne látky určovala;

keďže na umožnenie členským štátom určiť stupeň biologickej odbúrateľnosti neiónových povrchovo aktívnych látok sa odporúča využiť už používané testovacie metódy na tento účel v určitých členských štátoch; keďže však v sporných prípadoch by sa mala biologická odbúrateľnosť testovať spoločnou referenčnou metódou;

keďže, vzhľadom na aproximáciu právnych predpisov členských štátov o detergentoch by sa mali stanoviť vhodné tolerancie na meranie biologickej odbúrateľnosť tak, ako je to stanovené v článku 4 smernice Rady 73/404/EHS, a to na zabezpečenie voči neistote kontrolných metód, ktoré môžu viesť k zamietavým rozhodnutiam so značnými hospodárskymi dôsledkami; keďže zamietavé rozhodnutie smie byť vydané len vtedy, ak výsledky získané analytickou metódou uvedenou v článku 2 vykážu biologickú odbúrateľnosť pod 80 %;

([1]) Ú. v. ES C 104, 28.4.1980, s. 112.
([2]) Ú. v. ES C 197, 4.8.1980, s. 66.
([3]) Ú. v. ES C 310, 30.11.1981, s. 7.
([4]) Ú. v. ES L 347, 17.12.1973, s. 51.
([5]) Ú. v. ES L 347, 17.12.1973, s. 53.

keďže malé množstvá neiónových povrchovo aktívnych látok s nízkou biologickou odbúrateľnosťou sa musia použiť predbežne na technické účely a na zabránenie iných, neželaných účinkov na hygienu a životné prostredie; keďže na to bude potrebné stanoviť možnosť preverenia použitia týchto v menšej miere odbúrateľných povrchovo aktívnych látok vo svetle technického pokroku;

keďže technický pokrok robí nevyhnutným rýchle prispôsobenie technických predpisov smernicami o detergentoch; keďže na uľahčenie vykonania opatrení, ktoré sú na to potrebné, mala by sa zaviesť metóda, ktorá stanoví úzku spoluprácu medzi členskými štátmi a Komisiou v rámci výboru pre prispôsobenie smerníc technickému pokroku o odstránení technických obchodných prekážok u detergentov,

PRIJALA TÚTO SMERNICU:

Článok 1

Táto smernica sa týka metód kontroly biologickej odbúrateľnosti neiónových povrchovo aktívnych látok v detergentoch v zmysle článku 1 smernice 73/404/EHS.

Článok 2

V súlade s ustanoveniami článku 4 smernice 73/404/EHS zakazujú členské štáty uvedenie na trh a použitie takých detergentov na svojom území, u ktorých z meraní biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok v nich obsiahnutých vyplýva, že úroveň biologickej odbúrateľnosti neiónových povrchovo aktívnych látok obsiahnutých v takýchto detergentoch je menej než 80 %. Toto meranie sa uskutoční podľa jednej z týchto metód:

— metódy OECD, zverejnenej v technickej správe OECD z 11. júna 1976 „Navrhované metódy na stanovenie biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok v syntetických detergentoch“;

— metódy platiacej v Nemecku, ustanovenej „Nariadením o odbúrateľnosti aniónových a neiónových povrchovo aktívnych látok v detergentoch“ z 30. januára 1977, ktorá bola zverejnená v *Bundesgesetzblatt* 1977, časť I, strana 244, ustanovená nariadením v znení tohto nariadenia z 18 júna 1980, zverejnené v *Bundesgesetzblatt* 1980, časť I, strana 706;

— metódy platiacej vo Francúzsku, schválenej výmerom z 28. decembra 1977, zverejnenej v *Journal officiel de la République française* z 18. januára 1978 a experimentálnej normy T 73-270, marec 1974, vydanej asociáciou Association française de normalisation (AFNOR);

— metódy platiacej v Spojenom kráľovstve pod označením „Porous Pot Test“, ktorá je opísaná v technickej správe č. 70 (1978) výskumného strediska Water Research Centre.

Článok 3

Podľa postupu ustanovenom v článku 5 ods. 2 smernice 73/404/EHS, stanovisko laboratória o neiónových povrchovo aktívnych látkach má byť na základe referenčnej metódy (metóda potvrdzujúceho testu) opísanej v prílohe k tejto smernici.

Článok 4

Zmeny a doplnky požadované na prispôsobenie prílohy technickému pokroku sa prijímajú v súlade s postupom ustanoveným v článku 7b smernice 73/404/EHS.

Článok 5

Do smernice 73/404/EHS sa pridávajú tieto články:

„*Článok 2a*

1. Do 31. marca 1986:

a) Členské štáty môžu vyňať z požiadaviek článku 2 odsek 1 málo penivé adičné produkty alkénoxidov s látkami ako sú alkoholy, alkylénfenoly, glykoly, polyoly, mastné kyseliny, amidy alebo amíny, pokiaľ sa tieto používajú v čistiacich prostriedkoch na strojové umývanie riadu;

b) požiadavky článku 2 odsek 1 sa neuplatňujú na alkyl a alkylarylpolyglykolétery blokované na koncoch a súčasne odolné voči alkáliám ako aj na druhy látok uvedené pod písmenom a), pokiaľ sa použijú v čistiacich prostriedkoch pre potravinársky a nápojový priemysel a pre kovospracujúci priemysel.

2. Odsek 1 sa vzťahuje na vyššie uvedené neiónové povrchovo aktívne látky, ktoré sa uvedú na trh po 30. septembri 1983 len vtedy, ak ich biologická odbúrateľnosť je väčšia než biologická odbúrateľnosť už existujúcich výrobkov na rovnaký účel použitia.

3. Použitie neiónových povrchovo aktívnych látok, ktoré majú výhodu z dočasnej derogácie uvedenú v odsekoch 1 a 2, nesmie za podmienok normálneho použitia ohroziť zdravie človeka ani zvierat.

Článok 7a

1. Vytvorí sa Výbor pre prispôsobenie smerníc technickému pokroku na odstránenie technických obchodných prekážok u detergentov, ďalej len ‚výbor', ktorý bude pozostávať zo zástupcov členských štátov a v ktorom bude predsedať zástupca Komisie.

2. Výbor si vytvorí obchodný poriadok.

Článok 7b

1. Ak sa použije metóda stanovená v tomto článku, predseda bude informovať výbor z vlastnej iniciatívy alebo na žiadosť zástupcu členského štátu.

2. Zástupca Komisie podá výboru návrh príslušných opatrení. Výbor podá k tomuto návrhu stanovisko v lehote, o ktorej môže rozhodnúť predseda po zvážení naliehavosti príslušnej otázky. Požadovaná je kvalifikovaná väčšina hlasov ustanovená článkom 148 ods. 2 Zmluvy pred tým, ako výbor podá svoje stanovisko.

Predseda nehlasuje.

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

b) Ak navrhované opatrenia nie sú v súlade so stanoviskom výboru alebo ak nebolo podané žiadne stanovisko, Komisia bezodkladne predloží Rade návrh opatrení, ktoré sa majú prijať. Rada rozhodne kvalifikovanou väčšinou.

c) Ak Rada nekoná do troch mesiacov odo dňa, kedy jej bol doručený návrh, Komisia prijme navrhnuté opatrenia.

Článok 7c

1. V súlade s postupom ustanoveným v článku 7b

— sa upravia alebo doplnia na najnovší stav techniky odkazy na kontrolné metódy v smerniciach uvedených v článku 4 v prípade potreby inými odkazmi na kontrolné metódy zavedené v iných členských štátoch;

— sa pozmenia referenčné metódy (potvrdzujúce testy) v prílohách ku smerniciam uvedeným v článku 4 s cieľom ich prispôsobenia technickému pokroku.

2. Tieto prispôsobenia nemali by mať za následok nepriaznivé ovplyvnenie požiadaviek na biologickú odbúrateľnosť povrchovo aktívnych látok, ktoré sú už stanovené podľa článku 4°."

Článok 6

1. Členské štáty uvedú do platnosti ustanovenia potrebné na dosiahnutie súladu s touto smernicou do osemnástich mesiacov po jej oznámení. Bezodkladne o tom informujú Komisiu.

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

Článok 7

Táto smernica je adresovaná členským štátom.

V Bruseli 31. marca 1982

Za Radu

predseda

P. de KEERSMAEKER

PRÍLOHA

STANOVENIE BIOLOGICKEJ ODBÚRATEĽNOSTI NEIÓNOVÝCH POVRCHOVO AKTÍVNYCH LÁTOK

Referenčná metóda (potvrdzujúci test)

KAPITOLA 1

1.1. **Stanovenie pojmov**

Neiónové povrchovo aktívne látky v zmysle tejto smernice sú tie povrchovo aktívne látky, ktoré sa stanovia po prechode cez katiónový a aniónový vymieňač iónov podľa analytického predpisu uvedeného v kapitole 3 ako látka aktívna na bizmut (BiAS).

1.2. **Potrebné vybavenie**

Meranie sa uskutočňuje za použitia zariadenia s aktivovaným kalom, ktoré je na obrázku 1 zobrazené schematicky a na obrázku 2 podrobnejšie. Vybavenie pozostáva zo zásobnej nádrže A na syntetickú odpadovú vodu, dávkovacieho čerpadla B, prevzdušňovacej nádoby C, usadzovacej nádoby D, vzduchového čerpadla na tlakový vzduch E (mamutové čerpadlo) na recirkuláciu aktivovaného kalu a zbernej nádoby F na odtekajúcu spracovanú odpadovú vodu.

Nádoby A a F musia pozostávať zo skla alebo vhodnej umelej hmoty a zmestí sa do nich najmenej 24 litrov. Čerpadlo B musí zaručovať rovnomerný prítok umelej odpadovej vody k prevzdušňovacej nádobe; v normálnej prevádzke sa zmestia do tejto nádoby 3 litre odpadovej vody. V nádobe C je v špici dna nádoby v tvare kužeľa umiestnená na prevzdušnenie sklenená frita G. Vzduch vháňaný cez fritu by sa mal merať prietokomerom H.

1.3. **Umelá odpadová voda**

Na vykonanie testu sa použije umelá odpadová voda. Na tento účel sa na liter pitnej vody rozpustí:

160 mg peptónu,
110 mg mäsového extraktu,
30 mg močoviny $CO(NH_2)_2$,
7 mg chloridu sodného NaCl,
4 mg chloridu vápenatého $CaCl_2.2\ H_2O$,
2 mg síranu horečnatého $MgSO_4.7\ H_2O$,
28 mg hydrofosforečnanu dvojdraselného K_2HPO_4
a 10Ż1 mg BiAS.

BiAS sa extrahuje zo skúšaného materiálu metódou uvedenou v kapitole 2. Umelá odpadová voda sa denne pripravuje čerstvá.

1.4. **Príprava vzoriek**

1.4.1. Čisté povrchovo aktívne látky sa môžu testovať bez predbežnej úpravy. Na prípravu umelej odpadovej vody (1.3) sa stanoví obsah BiAS.

1.4.2. U detergentov pripravených na základe receptúry sa zistí obsah BiAS, MBAS a mydla. Vykoná sa extrakcia alkoholom a potom oddelene BiAS (pozri kapitolu 2). Obsah BiAS v extrakte musí byť na výrobu umelej odpadovej vody známy.

1.5. **Prevádzka skúšobného zariadenia**

Na začiatku testu sa prevzdušňovacia nádoba C ako aj usadzovacia nádoba D naplnia umelou odpadovou vodou. Usadzovacia nádoba D sa upevní vo výške tak, aby sa do prevzdušňovacej nádoby C zmestili 3 litre. Očkovanie sa uskutoční tromi mililitrami tekutého odpadu z čistiarne odpadových vôd dobrej kvality, ktorý sa čerstvo odoberie z odtoku biologickej čistiarne odpadových vôd určenej prevažne na odpadovú vodu z domácností. Vzorka z odtoku sa udržiava v aeróbnych podmienkach od odobratia až po použitie. Potom sa zapne prívod vzduchu G, vzduchové čerpadlo na tlakový vzduch E a dávkovacie čerpadlo B. Prítok umelej odpadovej vody do prevzdušňovacej nádoby C musí byť 1 liter za hodinu, čo zodpovedá priemernému času zotrvania 3 hodiny.

Prívod vzduchu sa nastaví tak, aby obsah prevzdušňovacej nádoby C zotrval stále v suspenzii a aby sa dodržal minimálny obsah rozpusteného kyslíka 2 mg/l. Tvorbe peny sa zabraňuje vhodnými prostriedkami. Nesmú sa však použiť odpeňovacie prostriedky, ktoré majú inhibujúci vplyv na aktivovaný kal, ani také, ktoré obsahujú BiAS. Čerpadlo E musí byť nastavené tak, aby sa neustále uskutočňoval rovnomerný spätný tok aktivovaného kalu z usadzovacej nádoby D k prevzdušňovacej nádobe C. Kal nazhromaždený na dne usadzovacej nádoby D alebo v spätnom vedení sa musí najmenej raz denne priviesť späť do obehu kefovaním alebo inými vhodnými prostriedkami. Ak sa kal neusadzuje, je možné zlepšiť jeho usadzovacie a zahusťovacie vlastnosti prípadným opakovaným pridaním po 2 ml 5 %-ného roztoku chloridu železitého.

Voda odtekajúca z usadzovacej nádoby D sa zachytáva v zbernej nádobe F počas 24 hodín; po uplynutí tohto času sa po dôkladnom premiešaní odoberie vzorka. Následne sa zberná nádoba F starostlivo vyčistí.

1.6. **Kontrola meracieho zariadenia**

Obsah BiAS v umelej odpadovej vode (v mg/l) sa stanoví bezprostredne pred použitím.

Obsah BiAS-u (v mg/l) v odtoku zachytenom v zbernej nádobe F počas 24 hodín sa analyticky stanoví podľa tej istej metódy bezprostredne po odobratí vzorky; ak to nie je možné, vzorka sa zakonzervuje (prednostne zmrazením). Koncentrácia sa stanoví s presnosťou na 0,1 mg/l BiAS.

Na kontrolu bezchybnej prevádzky meracieho zariadenia sa dvakrát do týždňa zmeria chemická spotreba kyslíka (CHSK) alebo rozpustený organický uhlík (DOC) odpadovej vody prefiltrovanej cez sklené vlákna v zbernej nádobe F a prefiltrovanej umelej odpadovej vody v zásobnej nádobe A.

Po dosiahnutí biologickej odbúrateľnosti BiAS, ktorá je na deň skoro rovnaká, to znamená po ukončení zábehu podľa obrázka 3, by malo naďalej neustále prebiehať znižovanie hodnoty CHSK alebo DOC.

Sušina aktivovaného kalu v g/l v prevzdušňovacej nádobe by sa mala zisťovať dvakrát do týždňa. Ak je jej obsah väčší než 2,5 g/l, tak sa musí nadbytok aktivovaného kalu odstrániť.

Skúška odbúrateľnosti sa vykoná pri približne konštantnej teplote miestnosti v rozsahu medzi 292 K a 297 K (19 až 24 oC).

1.7. **Výpočet biologickej odbúrateľnosti**

Biologická odbúrateľnosť BiAS v percentách sa vypočítava denne z obsahu BiAS v mg/l umelej odpadovej vody a odtoku nazbieraného v zbernej nádobe F.

Vypočítané hodnoty odbúrateľnosti sa graficky znázornia podľa obrázku 3.

Na výpočet hodnôt biologickej odbúrateľnosti BiAS by sa mal vytvoriť aritmetický stred z hodnôt odbúrateľnosti, ktoré sa zistili po ukončení zábehu počas 21 po sebe idúcich dňoch pri konštantnom odbúravaní v bezporuchovej prevádzke. Čas zábehu nesmie v žiadnom prípade trvať viac než 6 týždňov.

Denné hodnoty biologického odbúravania sa vypočítajú s presnosťou na 0,1 %; konečný výsledok sa však zaokrúhli na celé čísla.

V mnohých prípadoch je možné obmedziť častosť stanovení, na zistenie strednej hodnoty by sa však mali použiť výsledky z najmenej 14 denných odberov vzoriek, ktoré sa rozdelia na časové obdobie 21 dní nasledujúce po zábehu.

KAPITOLA 2

PREDBEŽNÉ SPRACOVANIE ANALYZOVANÉHO MATERIÁLU

2.1. Predbežné poznámky

2.1.1. *Spracovanie vzoriek*

S odvolaním sa na spracovanie neiónových povrchovo aktívnych látok a detergentov na stanovenie biologickej odbúrateľnosti potvrdzujúcim testom sa postupuje takto:

Produkty	Spracovanie
Neiónové povrchovo aktívne látky	Žiadne
Detergenty	Alkoholové extrakcie s následnou izoláciou neiónových povrchovo aktívnych látok výmenou iónov

Účelom extrakcie je odstránenie nerozpustných a anorganických zložiek komerčného produktu, ktoré by mohli rušiť skúšku biologickej odbúrateľnosti.

2.1.2. *Metóda výmeny iónov*

Na korektné uskutočnenie testu biologickej odbúrateľnosti je potrebné izolovanie a oddelenie neiónových povrchovo aktívnych látok od mydla, aniónových a katiónových povrchovo aktívnych látok.

Tento výsledok sa docieli metódou výmeny iónov prostredníctvom makroporéznej ionomeničovej živice a vhodných eluačných prostriedkov na frakčnú elúciu. Týmto spôsobom sa v jednom pracovnom úkone izoluje mydlo, aniónové a neiónové povrchovo aktívne látky.

2.1.3. *Analytická kontrola*

Koncentrácia aniónových a neiónových povrchovo aktívnych látok v detergentoch sa stanoví po homogenizácii analytickou metódou MBAS a BiAS. Obsah mydla sa stanoví prostredníctvom vhodnej analytickej metódy.

Táto analýza produktu je potrebná na výpočet množstiev, ktoré sú potrebné na prípravu frakcií na test biologickej odbúrateľnosti.

Kvantitatívna extrakcia nie je potrebná; predsa by sa však malo extrahovať najmenej 80 % neiónových povrchovo aktívnych látok. Spravidla sa získa 90 % a viac.

2.2. Princíp

Z homogénnej vzorky (prášok, pasty a predtým vysušené kvapaliny) sa získa etanolový extrakt, ktorý obsahuje povrchovo aktívne látky, mydlo a ostatné zložky vzorky detergentov rozpustné v alkohole.

Etanolový extrakt sa do sucha odparí, rozpustí sa v zmesi izopropanolu s vodou a tento roztok sa nechá prejsť cez kombináciu meničov iónov zo silne kyslého katexu a makroporézneho anexu vyhriatu na 323 K (50 oC). Táto teplota je potrebná, aby sa zabránilo vyzrážaniu mastných kyselín v kyslom prostredí.

Po odparení odtoku (tekutého odpadu) sa získajú neiónové povrchovo aktívne látky.

Katiónové tenzidy, ktoré by mohli rušiť test odbúrateľnosti a analytickú metódu, sa eliminujú katexom nasadeným nad anexom.

2.3. Chemikálie a prístroje

2.3.1. Deionizovaná voda

2.3.2. Etanol, 95 obj. % C_2H_5OH

(prípustný denaturačný prostriedok: metyletylketón alebo metanol)

2.3.3. Zmes izopropanolu s vodou (50/50 V/V):

50 objemových dielov izopropanolu (CH3CHOH-CH3) na

50 objemových dielov vody (2.3.1)

2.3.4. Roztok hydrouhličitanu amónneho (60/40 V/V):

0,3 mol NH4HCO3 v 1 000 ml zmesi izopropanolu s vodou pozostávajúcej zo 60 objemových dielov izopropanolu a 40 objemových dielov vody (2.3.1)

2.3.5. Katex (KAT), silno kyslý, odolný voči alkoholu (50 – 100 mesh)

2.3.6. Anex (AAT), makroporézny, Merck Lewatit MP 7080 (70 – 150 mesh) alebo rovnocenný

2.3.7. Kyselina soľná 10 hmot. %

2.3.8. Banka s guľatým dnom s kónickým zábrusom a spätným chladičom, obsah 2000 ml

2.3.9. Nuča (vyhrievateľná) na papierové filtre, priemer 90 mm

2.3.10. Odsávačka, 2 000ml

2.3.11. Ionomeničový stĺpec s vyhrievacím plášťom a kohútom: Priemer vnútornej rúry 60 mm, výška 450 mm (obrázok 4)

2.3.12. Vodný kúpeľ

2.3.13. Vákuová sušiareň

2.3.14. Termostat

2.3.15. Rotačný odparovač

2.4. **Príprava extraktu a oddelenie neiónových povrchovo aktívnych látok**

2.4.1. *Príprava extraktu*

Na test odbúrateľnosti je potrebných ca. 25 g BiAS ako povrchovo aktívnej látky.

Pri príprave extraktov na testy odbúrateľnosti má byť množstvo nasadeného produktu obmedzené na nanajvýš 2 000 g. Preto môže byť potrebné vykonať spracovanie dvakrát alebo častejšie, aby sa získalo množstvo potrebné na test odbúrateľnosti. Podľa skúsenosti je šaržovité získavanie extraktov pracovno-technicky výhodnejšie než práca vo väčšom meradle.

2.4.2. *Oddelenie zložiek rozpustných v alkohole*

Po vnesení 250 g skúmaného detergentu do 1 250 ml etanolu sa zmes zahreje do varu a počas 1 hodiny sa varí za miešania a spätného toku. Horúci alkoholový roztok sa nechá prejsť cez nuču vyhriatu na 323 K (50 °C) s filtrom s hrubými pórmi a rýchlo sa odsaje. Následne sa banka a nuča vypláchne 200 ml horúceho etanolu. Filtrát a preplachovací alkohol sa zachytia v prázdnej odsávačke.

U pastovitých a kvapalných produktov sa naváži toľko, aby bolo prítomných nie viac než 25 g aniónovej povrchovo aktívnej látky a 35 g mydla. Toto navážené množstvo sa vysuší. Zvyšok sa rozpustí v 500 ml etanolu; potom sa postupuje tak, ako je to uvedené vyššie.

Ak má práškovitý detergent výrazne nižšiu sypnú váhu (< 300 g/l), odporúča sa zvýšiť množstvo etanolu až po zmiešavací pomer 20: 1.

Etanolový filtrát sa odparí – s výhodou prostredníctvom rotačného odparovača – do sucha. Ak je potrebné väčšie množstvo extraktu, postup sa opakuje. Zvyšok sa rozpustí v 5 000 ml zmesi izopropanolu s vodou.

2.4.3. *Príprava ionomeničových stĺpcov*

Katexový stĺpec

600 ml KAT (2.3.5) sa dá do 3 000 ml kadičky a v nej sa zaleje 2 000 ml kyseliny soľnej (2.3.7). Za občasného miešania sa to nechá stáť, potom sa kyselina dekantuje a KAT sa spláchne deionizovanou vodou do stĺpca (2.3.11), do ktorého bol predtým vložený chumáč sklenej vlny. Stĺpec sa premyje deionizovanou vodou pri rýchlosti prietoku 10 až 30 ml/min. až do neprítomnosti chloridov. Následne sa voda vytlačí zmesou izopropanolu s vodou (2.3.3.) pri rýchlosti prietoku tiež 10 až 30 ml/min. Tým je stĺpec KAT pripravený na prevádzku.

Anexový stĺpec

600 ml AAT (2.3.6) sa dá do kadičky a v nej sa dokonale zaleje 2 000 ml deionizovanej vody. Potom sa menič iónov nechá najmenej 2 hodiny napučiavať. Následne sa AAT spláchne deionizovanou vodou do stĺpca, do ktorého sa predtým tiež vložil chumáč sklenenej vlny.

Stĺpec sa vymýva 0,3 M roztokom hydrouhličitanu amónneho (2.3.4) až po neprítomnosť chloridov; na to je potrebných asi 5 000 ml roztoku. Následne sa dodatočne premyje 2 000 ml deionizovanej vody, potom sa voda vytlačí 2 000 ml zmesi izopropanolu s vodou (2.3.3) pri rýchlosti prietoku 10 až 30 ml/min. Stĺpec AAT sa teraz nachádza vo forme OH a je pripravený na prevádzku.

2.4.4. *Postup menenia iónov*

Obidva ionomeničové stĺpce sa spoja takým spôsobom, aby sa stĺpec KAT nachádzal pred stĺpcom AAT. Ionomeničové stĺpce sa zahrejú za použitia termostatu na 323 K (50 oC). Potom sa 5 000 ml roztoku získaného podľa 2.4.2 vyhreje na 333 K (60 °C) a horúci roztok sa nechá prejsť pri rýchlosti prietoku 20 ml/min. cez kombináciu stĺpcov. Nakoniec sa stĺpce vymyjú 1 000 ml horúcej zmesi izopropanolu s vodou (2.3.3).

Na získanie neiónových povrchovo aktívnych látok sa spojí prietok (filtrát) a vymývací alkohol a odparí sa – s výhodou v rotačnom odparovači – do sucha. Zvyšok obsahuje BiAS. Pridá sa deionizovaná voda, až kým sa nedosiahne definovaný objem, a stanoví sa obsah BiAS alikvotne podľa 3.3. Tento roztok sa použije ako základný roztok neiónových povrchovo aktívnych látok na test biologickej odbúrateľnosti. Roztok by sa mal uskladňovať pri teplotách pod 278 K (5 °C).

2.4.5. *Regenerácia použitých meničov*

Menič katiónov sa po použití zahodí.

Menič aniónov sa regeneruje preliatím asi 5 000 až 6 000 ml roztoku hydrouhličitanu amónneho (2.3.4) cez stĺpec pri rýchlosti prietoku asi 10 ml/min., až kým je eluát bez obsahu aniónových povrchovo aktívnych látok (test na metylénovú modrú). Nakoniec sa cez menič aniónov preleje ešte 2 000 ml zmesi izopropanolu s vodou (2.3.3). Po tomto je menič aniónov opäť pripravený na prevádzku.

KAPITOLA 3

STANOVENIE NEIÓNOVÝCH POVRCHOVO AKTÍVNYCH LÁTOK PRI TESTE BIOLOGICKEJ ODBÚRATEĽNOSTI

3.1. **Princíp**

Povrchovo aktívne látky sa skoncentrujú a oddelia vyfúkaním. V použitom množstve vzorky by sa mal obsah neiónových povrchovo aktívnych látok nachádzať v rozsahu medzi 250 a 800 μg.

Oddelená povrchovo aktívna látka sa rozpustí v etylacetáte.

Po oddelení fáz a odparení rozpúšťadla sa neiónové povrchovo aktívne látky vo vodnom roztoku vyzrážajú modifikovaným Dragendorffským činidlom (KBiJ4 + BaCl2 + ľadová kyselina octová).

Zrazenina sa odfiltruje, premyje sa kyselinou octovou a rozpustí sa vo vínane amónnom. Bizmut nachádzajúci sa v roztoku sa potenciometricky titruje pri pH 4 – 5 roztokom pyrolidinditiokarbamátu za použitia hladkej platinovej indikátorovej elektródy a kalomelovej alebo Ag/AgCl referenčnej elektródy.

Metóda je použiteľná na neiónové povrchovo aktívne látky so 6 – 30 alkylénoxidovými skupinami.

Výsledok titrácie sa násobí empirickým kalibračným faktorom 54 na prepočet na zrovnávaciu substanciu nonylfenol s 10 mólmi etylénoxidu (NP 10).

3.2. **Chemikálie a prístroje**

Všetky vodné roztoky sa pripravujú s deionizovanou vodou.

3.2.1. Čistý etylacetát, čerstvo destilovaný

3.2.2. Hydrouhličitan sodný (NaHCO3) p. a.

3.2.3. Zriedená kyselina soľná (HCl) (20 ml koncentrovanej kyseliny soľnej p. a., doplniť vodou na 1 000 ml)

3.2.4. Metanol p. a., čerstvo destilovaný, uskladňovať v sklenených fľašiach

3.2.5. Brómkrezolový purpur, 0,1 g v 100 ml metanolu

3.2.6. Zrážacie činidlo: zrážacie činidlo je zmesou 2 objemových dielov roztoku A a 1 objemového dielu roztoku B. Zmes sa uschováva v hnedej fľaši a má trvanlivosť jeden týždeň.

3.2.6.1. Roztok A

1,7 g dusičnanu bizmutitého p.a. (BiONO3.H2O) sa rozpustí v 20 ml kyseliny octovej a doplní sa vodou na 100 ml. Potom sa rozpustí 65 g jodidu draselného p. a. v 200 ml vody. Obidva tieto roztoky sa zmiešajú v 1 000 ml odmernej banke, pridá sa 200 ml kyseliny octovej (3.2.7) a doplní sa vodou po značku.

3.2.6.2. Roztok B

290 g chloridu bárnatého (BaCl2.2 H2O) p. a. sa rozpustí v 1 000 ml vody.

3.2.7. Kyselina octová, 99-100 %-ná (kyselina octová nižšej koncentrácie nie je vhodná)

3.2.8. Roztok vínanu amónneho: zmieša sa 12,4 g kyseliny vínnej p.a. a 12,4 ml roztoku amoniaku p.a. (d = 0,91 g/ml) a doplní sa vodou na 1 000 ml (alebo použiť ekvivalentné množstvo vínanu amónneho p.a.).

3.2.9. Roztok amoniaku: 40 ml roztoku amoniaku p.a. (d = 0,91 g/ml) sa zriedi vodou na l 000 ml.

3.2.10. Štandardný acetátový tlmivý roztok: Do kadičky sa dá 40 g hydroxidu sodného p.a., rozpustí sa s cca. 500 ml vody a ochladí sa. Potom sa pridá 120 ml kyseliny octovej (3.2.7). Po dôkladnom zmiešaní a ochladení sa roztok preleje do 1000 ml odmernej banky a doplní sa vodou po značku.

3.2.11. Roztok pyrolidínditiokarbamátu (v ďalšej časti označovaný len ako „karbátový roztok“): rozpustí sa 103 mg sodnej soli kyseliny pyrolidínditiokarbónovej (C5H8NNaS2. 2 H2O) v cca. 500 ml vody, pridá sa 10 ml n-amylalkoholu p.a. a 0,5 g hydrouhličitanu sodného p.a. a doplní sa na 1 000 ml.

3.2.12. Roztok síranu meďnatého (na kalibráciu roztoku 3.2.11).

Základný roztok

1,249 g síranu meďnatého p.a. (CuSO4. 5 H2O) sa zmieša s 50 ml 0,5 M kyseliny sírovej a doplní sa vodou na 1 000 ml.

Kalibračný roztok

Zmieša sa 50 ml základného roztoku a 10 ml 1 N H2SO4 a doplní sa vodou na 1 000 ml.

3.2.13. Chlorid sodný p.a.

3.2.14. Prístroj na vyfúkavanie bubliniek z povrchovo aktívnej látky (pozri obrázok 5)

Priemery sklenenej filtračnej frity a valca musia byť rovnako veľké.

3.2.15. Deliaca nálevka, 250 ml

3.2.16. Magnetické miešadlo s magnetickou tyčinkou 25-30 mm

3.2.17. Goochov kelímok, priemer perforovaného dna 25 mm, typ G 4

3.2.18. Okrúhly filter z papiera zo sklenených vlákien, priemer 27 mm, priemer vlákien 0,5 – 1,5 μm.

3.2.19. Dve odsávacie fľaše s výstupkom a gumovou manžetou, objem 250 a 500 ml.

3.2.20. Registračný potenciometer s hladkou platinovou indikačnou elektródou a kalomelovou alebo Ag/AgCl referenčnou elektródou, merací rozsah 250 mV, s automatickou byretou s obsahom 20 – 25 ml alebo alternatívne príslušné manuálne zariadenie.

3.3. **Postup**

3.3.1. *Obohatenie a izolovanie povrchovo aktívnych látok*

Vodná vzorka sa prefiltruje cez filter s hrubými pórmi. Prvých 100 ml filtrátu sa zahodí.

Do vyfukovacieho prístroja, ktorý bol predtým prepláchnutý etylacetátom, sa dá odmerané množstvo vzorky, ktoré má obsahovať 250 až 800 μg neiónových povrchovo aktívnych látok.

Na zlepšenie oddeľovacieho účinku sa pridá 100 g chloridu sodného a 5 g hydrouhličitanu sodného.

Ak objem vzorky prekročí 500 ml, tieto soli sa dajú do vyfukovacieho prístroja v tuhej forme a rozpustia sa za zavádzania dusíka alebo vzduchu.

Ak sa použije menšie množstvo vzorky, rozpustia sa tieto soli v 400 ml vody a až potom sa pridajú.

V každom prípade sa doplní vodou až po horný vypúšťací kohút.

Na vodnú fázu sa opatrne dá 100 ml etylacetátu.

Premývacia fľaša v prívode prúdu plynu (dusík alebo vzduch) sa naplní asi do dvoch tretín etylacetátom.

Cez aparatúru sa vedie tok plynu 30 až 60 l za hodinu; odporúča sa zabudovať prietokomer. Prietok plynu sa spočiatku postupne zvyšuje. Množstvo plynu musí byť nastavené tak, aby fázy zostali viditeľne oddelené a aby sa pokiaľ možno zabránilo zmiešaniu fáz a prechádzaniu etylacetátu do roztoku. Po piatich minútach sa tok plynu zastaví.

Ak sa objem organickej fázy rozpustením vo vode zmenšil o viac než 20 %, pracovný úkon sa zopakuje za zníženia priepustnosti (prietoku) plynu.

Organická fáza sa vypustí do oddeľovacieho lievika. Vodná fáza, ktorá sa prípadne usadila v oddeľovacom lieviku – má to byť len niekoľko mililitrov –, sa dá späť do vyfukovacieho prístroja. Etylacetátová fáza sa prefiltruje cez suchý filter s hrubými pórmi do 250 ml kadičky.

Do vyfukovacieho prístroja sa opätovne dá 100 ml etylacetátu a počas ďalších piatich minút sa cez to vedie dusík alebo vzduch. Organická fáza sa vypustí do oddeľovacieho lievika použitého už pri prvom oddeľovaní. Vodná fáza sa zahodí a organická fáza sa nechá prejsť cez rovnaký filter. Oddeľovací lievik a filter sa vypláchnu 20 ml etylacetátu.

Extrakt etylacetátu sa na vodnom kúpeli v digestore do sucha odparí. Na zrýchlenie odparovania sa na povrch roztoku nasmeruje ľahký prúd vzduchu.

3.3.2. *Zrážanie a filtrovanie*

Sušina (odparok) získaná podľa 3.3.1 sa rozpustí v 5 ml etanolu, potom sa pridá 40 ml vody a 0,5 ml zriedenej kyseliny soľnej (3.2.3) a roztok sa premieša magnetickým miešadlom.

Do tohto roztoku sa dá z odmerného valca 30 ml zrážacieho činidla (3.2.6). Za neustáleho miešania sa tvorí zrazenina. Po 10 minútach sa prestane miešať a nechá sa najmenej 5 minút postáť.

Potom sa filtruje cez Goochov kelímok, ktorého dno je vyložené filtračným papierom zo sklenených vlákien. Filter sa najskôr navlhčí s asi 2 ml kyseliny octovej a trochu sa odsaje. Kadička, magnetická tyčka a kelímok sa dôkladne premyjú kyselinou octovou, na čo je potrebných asi 40 až 50 ml. Nie je potrebné kvantitatívne priviesť na filter zrazeninu pevne priľnutú na kadičku, pretože roztok zrazeniny pred filtráciou sa dá opäť do zrážacej kadičky a zrazenina, ktorá zostala, sa potom rozpustí.

3.3.3. *Rozpúšťanie zrazeniny*

Zrazenina sa rozpustí pridaním horúceho roztoku vínanu amónneho (353 K, asi 80 °C) (3.2.8) v troch dávkach po 10 ml. Každá dávka sa nechá niekoľko minút postáť vo filtri, skôr než sa presaje cez filter do fľaše.

Obsah filtračnej fľaše sa dá do zrážacej kadičky. Potom sa nechá stiecť ďalších 20 ml roztoku vínanu amónneho po stenách zrážacej kadičky, aby sa rozpustili všetky zvyšky zrazeniny.

Filtračný kelímok, výstupok a odsávacia fľaša sa dôkladne premyjú 150 až 200 ml vody a táto voda sa dá do zrážacej kadičky.

3.3.4. *Titrácia*

Vzorka sa mieša magnetickým miešadlom (3.2.16), pridá sa niekoľko kvapiek roztoku brómkrezolového purpuru (3.2.5) a upraví sa zriedeným roztokom amoniaku (3.2.9) na farebný prechod do fialova (roztok je následkom prítomnosti zvyškov kyseliny octovej, ktoré pochádzajú z premývania, slabo kyslý).

Potom sa pridá 10 ml štandardného acetátového tlmivého roztoku (3.2.10), do roztoku sa zavedú elektródy a potenciometricky sa titruje ponorenou špičkou byrety karbátovým roztokom (3.2.11).

Rýchlosť titrácie nemá prekročiť 2 ml/min.

Za konečný bod sa považuje priesečník dotyčníc, ktoré sú zostrojené na obidve vetvy potenciálnej krivky. Príležitostne pozorované sploštenie potenciálnej krivky sa dá odstrániť vyčistením platinovej elektródy (prebrúsením šmirgľovým papierom).

3.3.5. *Slepý pokus*

Paralelne k vlastným stanoveniam prebieha slepý pokus, pri ktorom sa použije 5 ml metanolu a 40 ml vody a ďalej sa postupuje podľa 3.3.2. Spotreba v slepom pokuse by mala byť menšia než 1 ml odmerného roztoku, v opačnom prípade treba pochybovať o čistote činidiel (3.2.3– 3.2.7– 3.2.8– 3.2.9– 3.2.10), najmä o ich obsahu ťažkých kovov; v tomto prípade sa musia pripraviť nanovo a stanovenia sa zopakujú. Pri výpočte sa zohľadní výsledok slepého pokusu.

3.3.6 *Kontrola faktora „karbátového roztoku“*

Faktor karbátového roztoku sa pri používaní stanovuje denne. Na tento účel sa titruje 10 ml kalibračného roztoku síranu meďnatého (3.2.12) roztokom karbátu po pridaní 100 ml vody a 10 ml štandardného acetátového tlmivého roztoku (3.2.10). Ak je spotrebované množstvo „a“ ml, faktor sa f vypočíta takto:

$$f = \frac{10}{a}$$

Týmto faktorom sa násobia výsledky titrácie.

3.4. **Výpočet výsledkov**

Každý neiónový tenzid má kalibračný faktor závislý od jeho zloženia, zvlášť od dĺžky jeho alkénoxidového reťazca. Koncentrácie neiónových povrchovo aktívnych látok sa vyjadria v pomere k referenčnej substancii – touto je nonylfenol s 10 jednotkami etylénoxidu (NP 10) – prepočítavací faktor je 0,054.

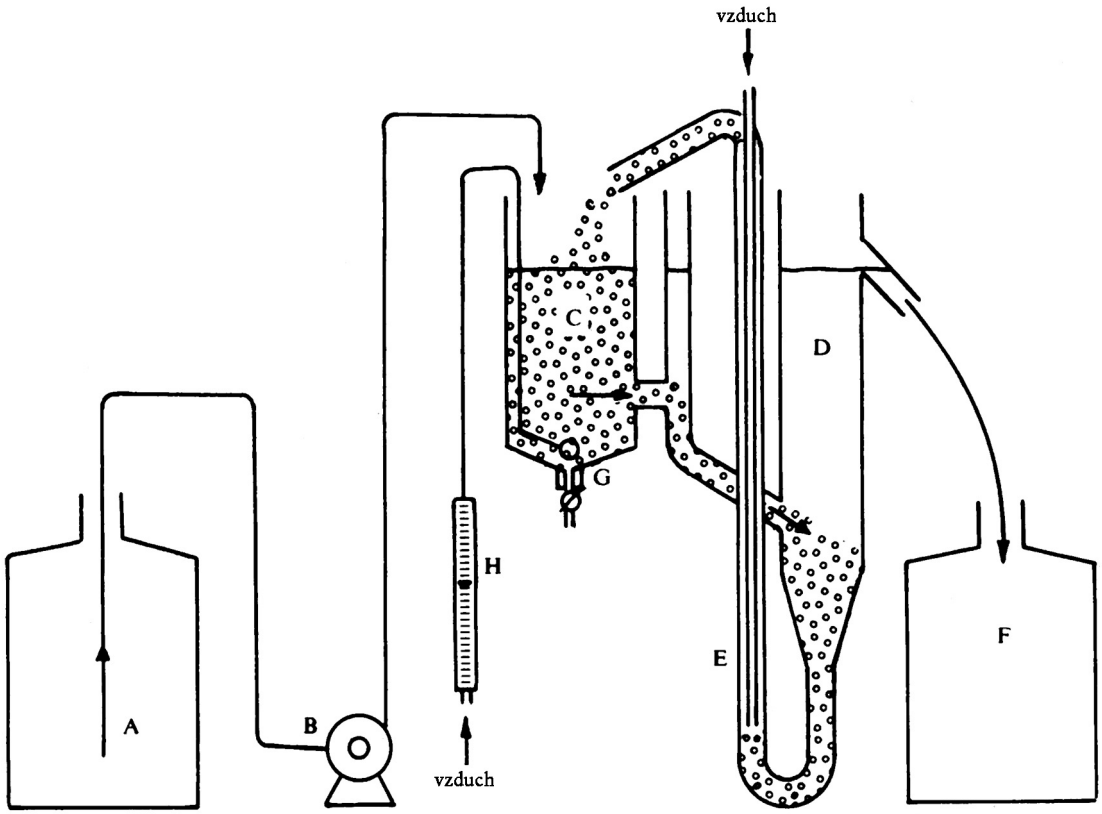
Množstvo povrchovo aktívnej látky prítomnej vo vzorke sa dá pomocou tohto faktora vypočítať takto:
(b-c). f. 0,054 = mg neiónovej povrchovo aktívnej látky ako NP 10

kde: b = spotreba karbátového roztoku vzorky v ml,
c = spotreba karbátového roztoku slepého pokusu v ml,
f = faktor karbátového roztoku.

3.5. **Vyjadrenie výsledkov**

Výsledky sa udajú v mg/l ako NP 10 s presnosťou na 0,1.

Obrázok 1



A. Zásobná nádoba

B. Dávkovacie čerpadlo

C. Prevzdušňovacia nádoba (kapacita 3 l)

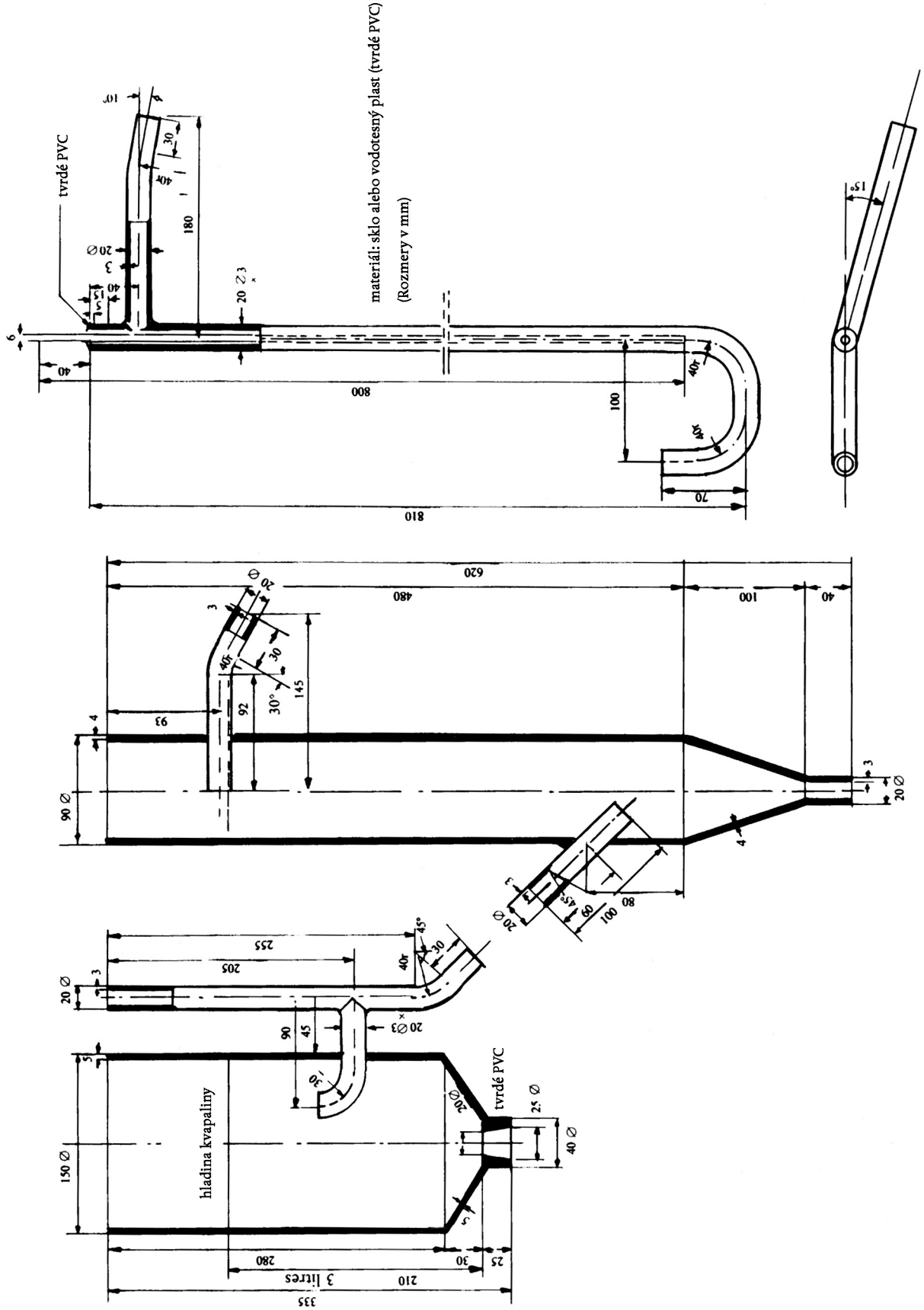
D. Usadzovacia nádrž

E. Mamutie čerpadlo

F. Zberná nádrž

G. Prevzdušňovač

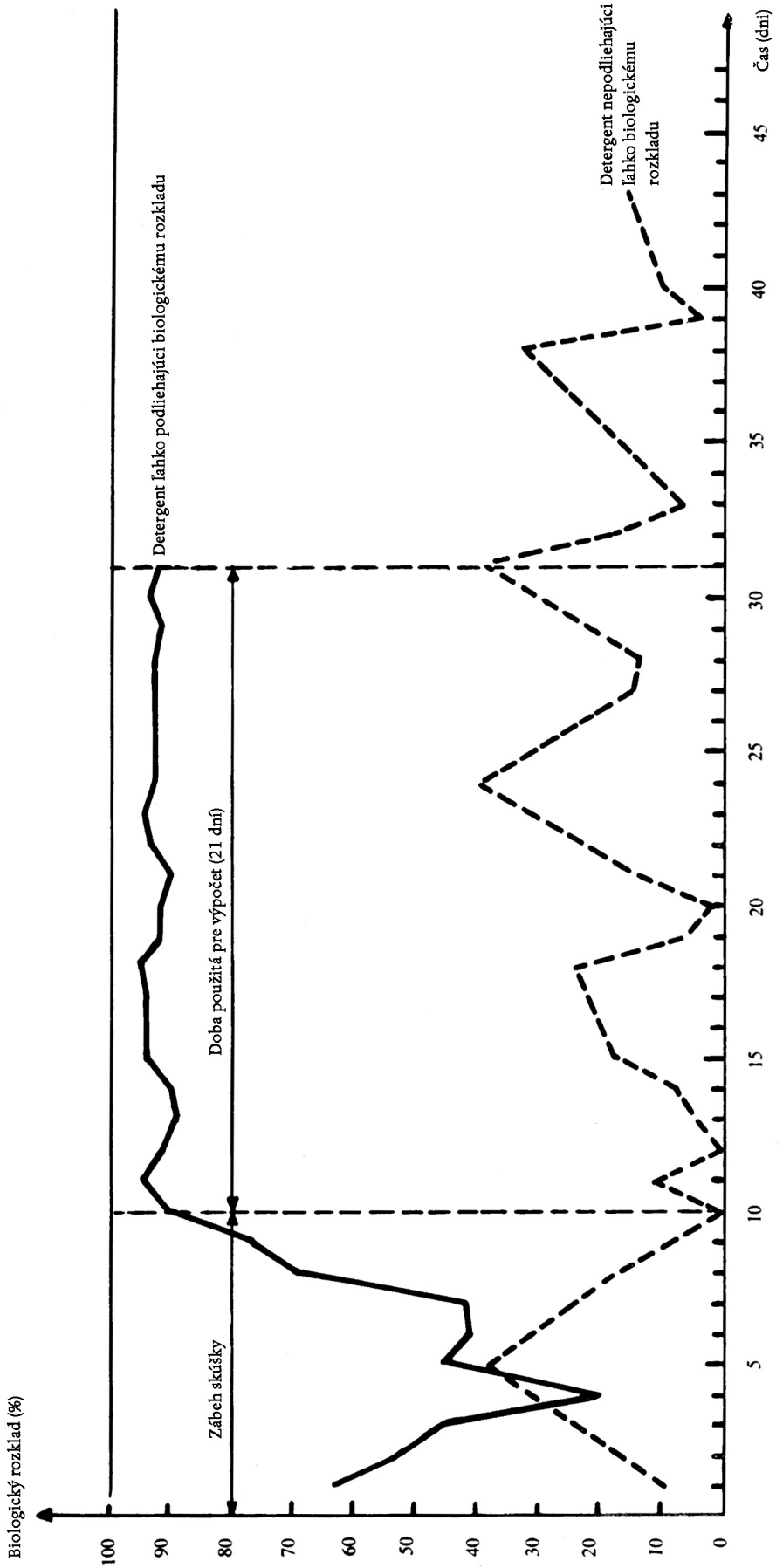
H. Vzduchový prietokomer


materiál: sklo alebo vodotesný plast (tvrdé PVC)
(Rozmery v mm)
tvrdé PVC
hladina kvapaliny
3 litres

Obrázok 2

Obrázok 3

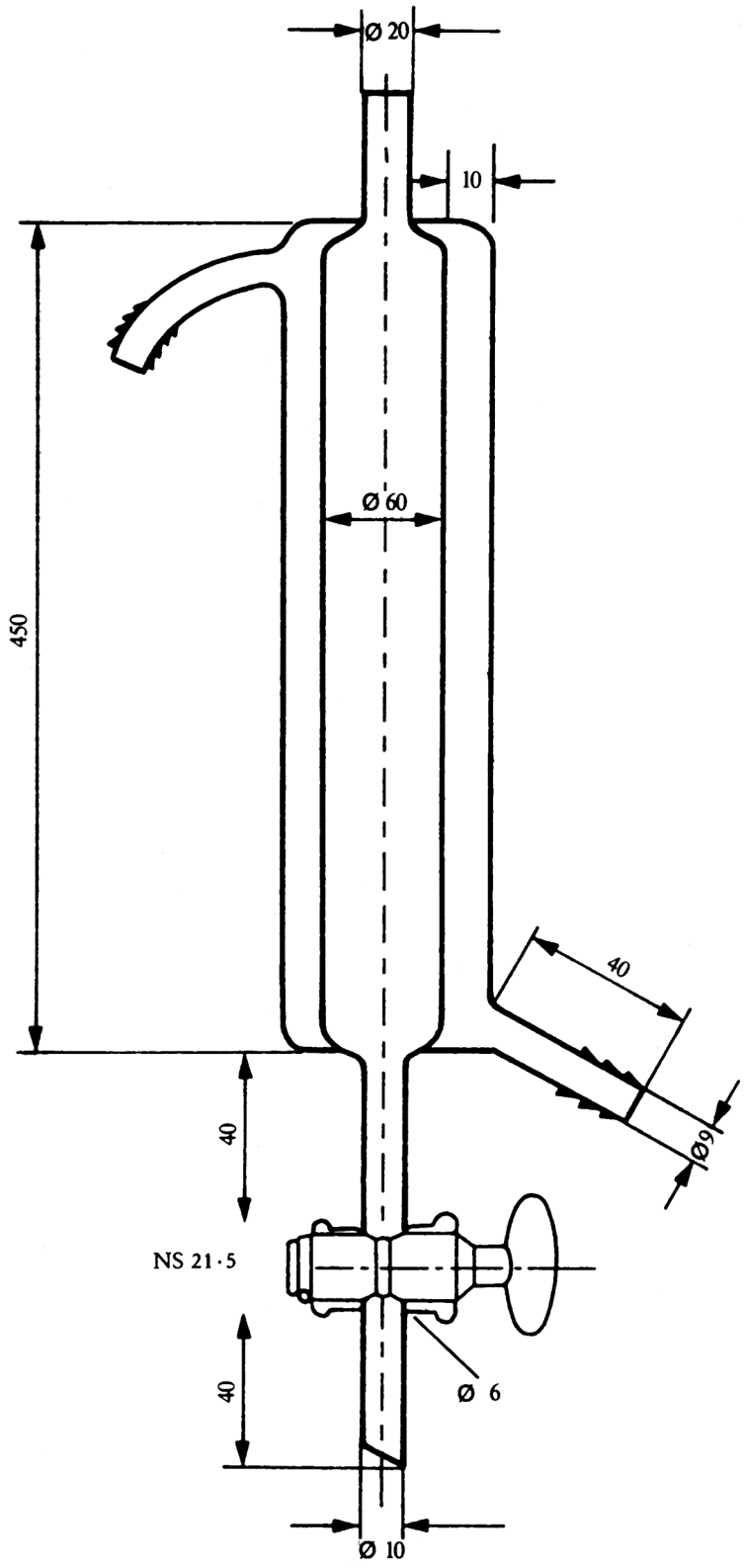
Výpočet biologického rozkladu - Overovacia skúška



Obrázok 4

Vyhrievaná výmenná kolóna

Vyhrievaná výmenná kolóna (Rozmery v milimetroch)



Obrázok 5

Prístroj na vyfúkavanie bubliniek

