

31982L0242

22.4.1982

ÚŘEDNÍ VĚSTNÍK EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ

L 109/1

SMĚRNICE RADY

ze dne 31. března 1982

o sblížení právních předpisů členských států týkajících se metod zkoušení biologické rozložitelnosti neiontových povrchově aktivních látek a o změně směrnice 73/404/EHS

(82/242/EHS)

RADA EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ,

biologické rozložitelnosti aniontových povrchově aktivních látek⁽¹⁾ specifikovala tyto metody a tolerance pro aniontové povrchově aktivní látky;

s ohledem na Smlouvu o založení Evropského hospodářského společenství, a zejména na článek 100 této smlouvy,

s ohledem na návrh Komise⁽²⁾,

s ohledem na stanovisko Evropského parlamentu⁽³⁾,

vzhledem k tomu, že aby členské státy mohly stanovit úroveň biologické rozložitelnosti neiontových povrchově aktivních látek, je žádoucí používat metody zkoušení, které se k tomuto účelu již v některých členských státech používají; že v případě sporu se musí biologická rozložitelnost zkoušet společnou referenční metodou;

s ohledem na stanovisko Hospodářského a sociálního výboru⁽⁴⁾,

vzhledem k tomu, že metody zkoušení platné v členských státech, i když sledují stejný cíl, se v určitých ohledech liší a jsou tak škodlivé pro řádné fungování společného trhu;

vzhledem k tomu, že směrnice Rady 73/404/EHS ze dne 22. listopadu 1973 o sblížení právních předpisů členských států týkajících se detergentů⁽⁵⁾ stanoví v článku 4 přijetí směrnic, které specifikují metody zkoušení a vhodné tolerance umožňující soulad s požadavky této směrnice; že směrnice Rady 73/405/EHS ze dne 22. listopadu 1973 o sblížení právních předpisů členských států týkajících se metod zkoušení

vzhledem k tomu, že pro sblížení zákonů členských států týkajících se detergentů je nutno stanovit vhodné tolerance pro měření biologické rozložitelnosti, jak je uvedeno v článku 4 směrnice Rady 73/404/EHS, k ochraně před nespolehlivostí zkušebních metod, která by mohla vést k zamítavým rozhodnutím se závažnými hospodářskými důsledky; že zamítavé rozhodnutí musí být přijato pouze tehdy, když výsledky získané analytickou metodou uvedenou v článku 2 vykazují úroveň biologické rozložitelnosti nižší než 80 %;

⁽¹⁾ Úř. věst. C 104, 28.4.1980, s. 112.

⁽²⁾ Úř. věst. C 197, 4.8.1980, s. 66.

⁽³⁾ Úř. věst. C 310, 30.11.1981, s. 7.

⁽⁴⁾ Úř. věst. L 347, 17.12.1973, s. 51.

⁽⁵⁾ Úř. věst. L 347, 17.12.1973, s. 53.

vzhledem k tomu, že v současnosti je nutno z důvodů technických problémů a proto, aby se zabránilo jiným nežádoucím vlivům na zdraví a životní prostředí, používat pro některé účely malá množství těchto neiontových povrchově aktivních látek s nízkou biologickou rozložitelností; že však bude nutno mít přesto možnost posuzovat používání těchto povrchově aktivních látek s nízkou biologickou rozložitelností v souvislosti s technickým pokrokem;

vzhledem k tomu, že technický pokrok vyžaduje rychlé přizpůsobování technických požadavků stanovených směrnice o detergentech; že pro usnadnění provádění nezbytných opatření určených k dosažení tohoto cíle je třeba stanovit postup předpokládající úzkou spolupráci mezi členskými státy a Komisí prostřednictvím Výboru pro přizpůsobení technickému pokroku směrnic pro odstranění technických překážek obchodu na úseku detergentů,

PŘIJALA TUTO SMĚRNICI:

Článek 1

Tato směrnice se týká metod zkoušení biologické rozložitelnosti neiontových povrchově aktivních látek přítomných v detergentech definovaných v článku 1 směrnice 73/404/EHS.

Článek 2

V souladu s článkem 4 směrnice 73/404/EHS členské státy zakáží na svém území uvádění na trh a používání detergentu, je-li hodnota biologické rozložitelnosti neiontových povrchově aktivních látek v něm obsažených stanovená některou z těchto metod menší než 80 %:

— metoda OECD, zveřejněná v technické zprávě OECD ze dne 11. června 1976, „Metoda navržená pro stanovení biologické rozložitelnosti povrchově aktivních látek používaných v syntetických detergentech“,

— metoda používaná v Německu, zavedená „Nařízením o rozložitelnosti iontových a neiontových povrchově aktivních látek v pracích a čisticích prostředcích“ ze dne 30. ledna 1977, zveřejněná v *Bundesgesetzblatt*, 1977, část I, s. 244, ve znění nařízení ze dne 18. června 1980 zveřejněného v *Bundesgesetzblatt*, 1980, část I, s. 706,

— metoda používaná ve Francii, schválená vyhláškou ze dne 28. prosince 1977, zveřejněná v *Journal officiel de la Répu-*

blique française ze dne 18. ledna 1978 a v technické normě T 73-270 z března 1974, zveřejněné Association française de normalisation (AFNOR),

— metoda používaná ve Spojeném království, nazvaná „Zkouška v porézní nádobě“, jak je popsána v Technické zprávě č. 70/1978 Střediska pro výzkum vod (Water Research Centre).

Článek 3

Postupem stanoveným v čl. 5 odst. 2 směrnice 73/404/EHS bude stanovisko laboratoře k neiontovým povrchově aktivním látkám založeno na referenční metodě (postupu potvrzující zkoušky), která je popsána v příloze této směrnice.

Článek 4

Změny požadované pro přizpůsobení přílohy technickému pokroku budou přijaty v souladu s postupem stanoveným v článku 7b směrnice 73/404/EHS.

Článek 5

Ve směrnici 73/404/EHS se vkládají tyto články:

„Článek 2a

1. Do 31. března 1986:

a) členské státy mohou vyjmout tyto výrobky z požadavků prvního odstavce článku 2: nízkopěňivé alkenoxidové přísady k takovým látkám, jako jsou alkoholy, alkylfenoly, glykoly, polyoly, mastné kyseliny, amidy nebo aminy, používané ve výrobcích na mytí nádobí;

b) požadavky čl. 2 odst. 1 se nevztahují na alkáliím odolné alkyl- a alkylarylpolyglykoethery na konci blokové a na látky uvedené v pododstavci a) používané v čisticích prostředcích pro průmysl potravin, nápojů a zpracování kovů.

2. Odstavec 1 se použije na výše uvedené neiontové povrchově aktivní látky, které jsou uváděny na trh po 30. září 1983, a pouze tehdy, mají-li vyšší úroveň biologické rozložitelnosti než existující výrobky pro stejné použití.

3. Používání neiontových povrchově aktivních látek využívající přechodné výjimky uvedené v odstavcích 1 a 2 nesmí být za běžných podmínek používání škodlivé pro zdraví lidí nebo zvířat.

Článek 7a

1. Zřizuje se Výbor pro přizpůsobení technickému pokroku směrnic pro odstranění technických překážek obchodu na úseku detergentů, dále jen „výbor“, který se skládá ze zástupců členských států a předsedá mu zástupce Komise.

2. Výbor přijme svůj jednací řád.

Článek 7b

1. Má-li být zahájen postup podle tohoto článku, přednese věc výboru jeho předseda, a to buď z vlastního podnětu, nebo na žádost zástupce členského státu.

2. Zástupce Komise předloží výboru návrh opatření, která mají být přijata. Výbor zaujme stanovisko k návrhu ve lhůtě, kterou může předseda stanovit podle naléhavosti věci. Stanovisko se přijímá většinou stanovenou v čl. 138 odst. 2 Smlouvy.

Předseda nehlasuje.

3. a) Komise přijme zamýšlená opatření, jsou-li v souladu se stanoviskem výboru.

b) Pokud zamýšlená opatření nejsou v souladu se stanoviskem výboru nebo pokud výbor žádné stanovisko nezaujme, předloží Komise Radě neprodleně návrh opatření, která mají být přijata. Rada rozhodne kvalifikovanou většinou.

c) Pokud Rada nerozhodne do tří měsíců ode dne, kdy jí byl návrh předložen, přijme navrhovaná opatření Komise.

Článek 7c

1. V souladu s postupem stanoveným v článku 7b:

— odkazy na zkušební metody ve směrniciích uvedených v článku 4 budou v případě potřeby aktualizovány nebo doplňovány dalšími odkazy na zkušební metody zavedené v ostatních členských státech,

— referenční metody (potvrzující zkouška) v přílohách směrnic uvedených v článku 4 budou upravovány za účelem jejich přizpůsobení technickému pokroku.

2. Tyto úpravy nesmí ovlivňovat nebo pozměňovat v záporném smyslu požadavky na biologickou rozložitelnost povrchově aktivních látek, které již byly stanoveny v souladu s článkem 4.“

Článek 6

1. Členské státy uvedou v účinnost předpisy nezbytné pro dosažení souladu s touto směrnicí do osmnácti měsíců po jejím oznámení. Neprodleně o nich uvědomí Komisi.

2. Členské státy sdělí Komisi znění vnitrostátních právních předpisů, které přijmou v oblasti působnosti této směrnice.

Článek 7

Tato směrnice je určena členskými státním.

V Bruselu dne 31. března 1982.

Za Radu

předseda

P. de KEERSMAEKER

PŘÍLOHA

STANOVENÍ BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI NEIONTOVÝCH POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK

Referenční metoda (potvrzující zkouška)

KAPITOLA 1

1.1 Definice

Neiontové povrchově aktivní látky ve smyslu této směrnice jsou ty povrchově aktivní látky, které se po průchodu měničů kationtů a aniontů stanou jako látky s aktivní reakcí na bismut v souladu s analytickým postupem popsaným v kapitole 3.

1.2 Zařízení potřebné pro měření

Měřicí metoda používá malé zařízení pracující s aktivovaným kalem znázorněné na obrázku 1 a podrobněji na obrázku 2. Zařízení sestává ze zásobníku syntetické odpadní vody A, dávkovacího čerpadla B, provzdušňovací nádoby C, usazovací nádoby D, mamutky E k recyklaci aktivovaného kalu a nádoby F pro jímání upravené odtokové vody.

Nádoby A a F musí být ze skla nebo vhodného plastu o obsahu nejméně 24 litrů. Čerpadlo B musí zaručovat stálý průtok syntetické odpadní vody do provzdušňovací nádoby; tato nádoba obsahuje za běžného provozu tři litry směsné kapaliny. Sintrovaná provzdušňovací kostka G je zavěšena v nádobě C ve vrcholu kužele. Množství vzduchu procházejícího provzdušňovačem se sleduje průtokoměrem H.

1.3 Syntetická odpadní voda

Pro zkoušku se používá syntetická odpadní voda. V jednom litru vodovodní vody se rozpustí:

- 160 mg peptonu,
- 110 mg masového extraktu,
- 30 mg močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,
- 7 mg chloridu sodného (NaCl),
- 4 mg chloridu vápenatého ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- 2 mg síranu hořečnatého ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- 28 mg hydrogenfosforečnanu draselného (K_2HPO_4)

a 10 ± 1 mg BiAS.

BiAS se extrahuje ze zkoušeného výrobku metodou uvedenou v kapitole 2. Syntetická odpadní voda se připravuje denně čerstvá.

1.4 Příprava vzorků

1.4.1 Neformulované povrchově aktivní látky je možno zkoušet v původním stavu. Za účelem přípravy syntetické odpadní vody (1.3) musí být stanoven obsah BiAS.

1.4.2 Formulované výrobky se analyzují na obsah BiAS, MBAS a mýdla. Musí se extrahovat alkoholem a separovat BiAS (viz kapitolu 2). Obsah BiAS v extraktu je nutno znát k přípravě syntetické odpadní vody.

1.5 Činnost zařízení

Nejdříve se naplní provzdušňovací nádoba C a usazovací nádoba D syntetickou odpadní vodou. Výšku nádoby D je třeba nastavit tak, aby objem obsažený v provzdušňovací nádobě C odpovídal 3 litrům. Naočkování se provede přidáním 3 ml sekundárně vyčištěné odtokové vody dobré jakosti, čerstvě odebrané z čistírny pracující převážně s domovní odpadní vodou. Upravenou odtokovou vodu je nutno v období mezi odběrem a použitím uchovávat v aerobních podmínkách. Poté se uvede do provozu provzdušňovací zařízení G, mamutka E a dávkovací zařízení B. Syntetická odpadní voda musí protékat provzdušňovací nádobou C rychlostí jednoho litru za hodinu; z toho vyplývá střední retenční doba 3 hodiny.

Rychlost provzdušňování je nutno regulovat tak, aby obsah nádoby C byl neustále udržován v suspenzi a obsah rozpuštěného kyslíku činil nejméně 2 mg/L. Pěnění je nutno předcházet vhodnými prostředky. Nesmějí se používat činidla proti pěnění, která inhibují aktivovaný kal nebo obsahují BiAS. Mamutku E je třeba nastavit tak, aby se aktivovaný kal z usazovací nádoby kontinuálně a rovnoměrně recykloval do provzdušňovací nádoby C. Kal, který se nashromáždil kolem horní části provzdušňovací nádoby C, na dně usazovací nádoby D nebo v cirkulačním okruhu, musí být vrácen do cirkulace nejméně jednou denně seškrabáním kartáčem nebo jiným vhodným způsobem. Pokud se kal neusazuje, je možno zvýšit jeho schopnost usazování přidávkou 2 ml 5 % roztoku chloridu železitého, opakovanými podle potřeby.

Odtoková voda z usazovací nádoby D se jímá v nádobě F po dobu 24 hodin, po té se po důkladném promísění odebere vzorek. Nádobu F je pak nutno pečlivě vyčistit.

1.6 Kontrola měřicího zařízení

Obsah BiAS (v mg/L) v syntetické odpadní vodě se stanoví bezprostředně před použitím.

Obsah BiAS (v mg/L) v odtokové vodě jímané po dobu 24 hodin v nádobě F je třeba stanovit analyticky stejnou metodou ihned po odběru; jinak se musí vzorky uchovávat, nejlépe zmrazené. Koncentrace se musí stanovit s přesností na 0,1 mg/L BiAS.

Pro kontrolu účinnosti probíhajícího procesu se nejméně dvakrát týdně měří v odtokové vodě zfiltrované přes skelnou vatu a jímané v nádobě F a dále i ve zfiltrované syntetické odpadní vodě v nádobě A chemická spotřeba kyslíku (CHSK) nebo obsah rozpuštěného organického uhlíku (DOC).

Úbytek CHSK nebo DOC je ustálen, když se dosáhne přibližně pravidelného denního biologického rozkladu BiAS na konci záběhové doby znázorněné na obrázku 3.

Obsah sušiny v aktivovaném kalu obsaženém v provzdušňovací nádobě je nutno stanovit dvakrát týdně v g/L. Je-li jeho hodnota vyšší než 2,5 g/L, musí být nadbytečný aktivovaný kal odstraněn.

Zkouška rozkladu se provádí při pokojové teplotě; tato teplota musí být stálá a musí se udržovat mezi 292 a 297 K (19 – 24 °C).

1.7 Výpočet biologické rozložitelnosti

Výpočet procenta rozkladu BiAS se provádí denně na základě obsahu BiAS v mg/L v syntetické odpadní vodě a v odpovídající odtokové vodě jímané v nádobě F.

Takto získané hodnoty rozložitelnosti se znázorňují graficky tak, jak je uvedeno na obrázku 3.

Rozložitelnost BiAS se vypočte jako aritmetický průměr hodnot získaných během 21 dní následujících po záběhové době, během nichž byl rozklad pravidelný a provoz zařízení bezporuchový. V žádném případě nemá trvání záběhové doby přesáhnout šest týdnů.

Denní hodnoty rozkladu se počítají s přesností na 0,1 %, ale konečný výsledek se udává zaokrouhlené na nejbližší celé číslo.

V některých případech je možno připustit nižší frekvenci odběru vzorků, avšak pro výpočet průměrné hodnoty je třeba použít nejméně 14 výsledků získaných během 21 dní následujících po záběhové době.

KAPITOLA 2

PŘEDBĚŽNÁ ÚPRAVA ZKOUŠENÝCH VÝROBKŮ

2.1 Úvodní poznámky

2.1.1 Úprava vzorků

Úprava neiontových povrchově aktivních látek; a formulovaných detergentů před stanovením biologické rozložitelnosti v potvrzující zkoušce je tato:

Výrobky	Úprava
Neiontové povrchově aktivní látky	Žádné
Formulované detergenty	Extrakce alkoholem následovaná separací neiontových povrchově aktivních látek na iontoměničích

Účelem extrakce alkoholem je odstranit z komerčního výrobku nerozpustné a anorganické složky, které by za určitých okolností mohly narušit zkoušky biologické rozložitelnosti.

2.1.2 Separace na iontoměničích

Pro správné provedení zkoušek biologické rozložitelnosti se vyžaduje izolace a separace neiontových povrchově aktivních látek z mýdla, aniontových a kationtových povrchově aktivních látek.

Toho se dosáhne pomocí iontoměniče typu makroporézní měničové pryskyřice a vhodných elučních činidel pro frakční eluci. Lze tak jedním postupem izolovat mýdlo a aniontové a neiontové povrchově aktivní látky.

2.1.3 Analytická kontrola

Po homogenizaci se stanoví koncentrace aniontových a neiontových povrchově aktivních látek v syntetickém detergentu analytickým postupem pomocí MBAS a BiAS. Obsah mýdla se stanoví vhodnou analytickou metodou.

Tato analýza výrobků je nutná pro výpočet množství potřebných k přípravě frakcí pro zkoušky biologické rozložitelnosti.

Kvantitativní extrakce není nutná; je však třeba vyextrahovat nejméně 80 % neiontových povrchově aktivních látek. Obvykle se dosahuje 90 % a více.

2.2 Princip

Z homogenního vzorku (prášky, vysušené pasty a odparky) se získá ethanolový extrakt, který obsahuje povrchově aktivní látky, mýdlo a další složky vzorku detergentu, rozpustné v alkoholu.

Ethanolový extrakt se odpaří na suchý zbytek, rozpustí ve směsi isopropanol/voda a získaný roztok se vede přes kombinaci silně kyselého katexu a makroporézního anexu zahřátého na 323 K (50 °C). Tato vysoká teplota je nutná, aby se zabránilo vysrážení případných mastných kyselin, které mohou být přítomny v kyselém prostředí.

Neiontové povrchově aktivní látky se získají z odtokové vody odpařením.

Kationtové povrchově aktivní látky, které by mohly rušit zkoušku rozložitelnosti a analytický postup, se odstraní katexem zařazeným před anexem.

2.3 Chemikálie a zařízení

2.3.1 Deionizovaná voda

2.3.2 Ethanol, 95 % obj. C₂H₅OH

(povolené denaturační prostředky: methylethylketon nebo methanol)

- 2.3.3 Směs isopropanol/voda (50/50 obj.):
- 50 obj. dílů isopropanolu ($\text{CH}_3\text{CHOH.CH}_3$) a
- 50 obj. dílů vody (2.3.1.)
- 2.3.4 Roztok hydrogenuhličitanu amonného (60/40 obj.):
- 0,3 molu NH_4HCO_3 v 1 000 ml směsi isopropanol/voda tvořené 60 obj. díly isopropanolu a 40 obj. díly vody (2.3.1)
- 2.3.5 Katex (KAT), silně kyselý, rezistentní vůči alkoholu (50-100 mesh)
- 2.3.6 Anex (AAT), makroporézní, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) nebo ekvivalentní
- 2.3.7 Kyselina chlorovodíková, 10 % HCl hmot.
- 2.3.8 2 000 ml baňka s kulatým dnem se zabroušenou zátkou a zpětným chladičem
- 2.3.9 Vakuový filtr (ohřívateľný) o průměru 90 mm na filtrační papíry
- 2.3.10 2 000 ml filtrační baňka
- 2.3.11 Ionexové kolony s ohřívacím pláštěm a kohoutkem; vnitřní trubice o průměru 60 mm a výšky 450 mm (obr. 4)
- 2.3.12 Vodní lázeň
- 2.3.13 Vakuová sušárna
- 2.3.14 Termostat
- 2.3.15 Rotační odparka

2.4 Příprava extraktu a separace neiontových aktivních činidel

2.4.1 Příprava extraktu

Množství povrchově aktivních látek potřebných pro zkoušku rozkladu je asi 25 g BiAS.

Při přípravě extraktů pro zkoušku rozkladu je třeba použité množství výrobku omezit nejvýše na 2 000 g. Za účelem získání dostatečného množství pro zkoušku rozkladu může být nezbytné provést postup dvakrát nebo vícekrát. Zkušenost ukázala, že je výhodné používat větší počet malých extrakcí než jednu velkou.

2.4.2 Izolace složek rozpustných v alkoholu

250 g analyzovaného syntetického detergentu se přidá k 1 250 ml etanolu, směs se zahřeje k bodu varu a zahřívá se za míchání pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny. Horký roztok alkoholu se odsává přes hrubě pórovitý vakuový filtr zahřátý na 323 K (50 °C) a rychle se zfiltruje. Baňka a vakuový filtr se promyjí přibližně 200 ml horkého ethanolu. Filtrát a ethanol z promytí filtru se shromáždí ve filtrační baňce.

V případě analýz past nebo kapalných výrobků je třeba se přesvědčit, že ve vzorku není obsaženo více než 25 g aniontové povrchově aktivní látky a 35 g mýdla. Tento odvážený vzorek se odpaří do sucha. Odparek se rozpustí v 500 ml ethanolu a postupuje se výše popsaným způsobem.

V případě prášků o nízké sypné hustotě (< 300 g/L) se doporučuje zvýšit podíl ethanolu v poměru 20 : 1.

Ethanolový filtrát se odpaří do sucha, nejlépe v rotační odparce. Je-li třeba většího množství extraktu, postup se opakuje. Odparek se rozpustí v 5 000 ml směsi isopropanol/voda.

2.4.3 Příprava ionexových kolon

Katexová kolona

600 ml katexové pryskyřice (2.3.5) se nasype do 3 000 ml kádinky a přelije se 2 000 ml kyseliny chlorovodíkové (2.3.7). Nechá se stát nejméně dvě hodiny za občasného promíchání. Kyselina se slijí a pomocí deionizované vody se pryskyřice převede do kolony (2.3.11). V koloně musí být zátka ze skelné vaty. Kolona se promývá deionizovanou vodou rychlostí 10 – 30 ml/min, až je eluát prostý chloridů. Voda se vytěsňuje 2 000 ml směsí isopropanol/voda (2.3.3) rychlostí 10 – 30 ml/min. Tím je ionexová kolona připravena k provozu.

Anexová kolona

600 ml anexové pryskyřice (2.3.6) se nasype do kádinky a přelije se 2 000 ml deionizované vody. Pryskyřice se nechá nejméně dvě hodiny bobtnat. Poté se převede pomocí deionizované vody do kolony. V koloně musí být zátka ze skelné vaty.

Kolona se promývá 0,3 M roztokem hydrogenuhličitanu amonného (2.3.4), až je prostá chloridů. K tomu je třeba asi 5 000 ml roztoku. Znovu se promyje 2 000 ml deionizované vody. Voda se vytěsňuje 2 000 ml směsí isopropanol/voda (2.3.3) rychlostí 10 – 30 ml/min. Tím je ionexová kolona ve formě OH připravena k provozu.

2.4.4 Ionexová separace

Ionexové kolony se spojí tak, aby katexová kolona byla umístěna před anexovou kolonou. Kolony se zahřejí na 323 K (50 °C) s použitím termostatické kontroly. 5 000 ml roztoku získaného podle bodu 2.4.2, se zahřeje na 333 K (60 °C) a vede se kombinací kolon rychlostí 20 ml/min. Kolony se promyjí 1 000 ml horké směsí isopropanol/voda (2.3.3).

Pro získání neiontových povrchově aktivních látek se spojí filtrát a roztoky z promývání filtru a odpaří se do sucha, nejlépe v rotační odparce. Odparek obsahuje BiAS. Přidává se deionizovaná voda až do získání určeného objemu a v alikvotní části se stanoví obsah BiAS, jak je uvedeno v kapitole 3.3. Roztok se použije jako standardní roztok neiontových syntetických detergentů pro zkoušku rozložitelnosti. Roztok je nutno přechovávat při teplotě pod 278 K (5 °C).

2.4.5 Regenerace ionexových pryskyřic

Katex se po použití odstraní.

Anex se regeneruje promýváním asi 5 000 – 6 000 ml roztoku hydrogenuhličitanu amonného (2.3.4) průtokovou rychlostí přibližně 10 ml/min, až je eluát prostý aniontových povrchově aktivních látek (zkouška s methylenovou modří). Poté se anex promyje 2 000 ml směsí isopropanol/voda (2.3.3). Anex je opět připraven k provozu.

KAPITOLA 3

STANOVENÍ NEIONTOVÝCH POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK V ROZTOCÍCH PŘI ZKOUŠCE BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI

3.1 Princip

Povrchově aktivní látky se zkoncentrují a izolují vypuzováním plynem. Množství neiontových povrchově aktivních látek v použitém vzorku by mělo být v rozmezí 250 – 800 µg.

Povrchově aktivní látka získaná vypuzením plynem se rozpustí v octanu ethylnatém.

Po oddělení fází a odpaření rozpouštědla se neiontová povrchově aktivní látka vysráží z vodného roztoku modifikovaným Dragendorffovým činidlem ($\text{KBiJ}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{ledová kyselina octová}$).

Sraženina se zfiltruje, promyje ledovou kyselinou octovou a rozpustí v roztoku vinanu amonného. Bismut v roztoku se ztitruje potenciometricky roztokem pyrolidindithiokarbamátu při pH 4 – 5 s použitím hladké platinové indikační elektrody a kalomelové nebo stříbro/chloridostříbrné referenční elektrody.

Metodu lze použít pro neiontové povrchově aktivní látky obsahující 6 – 30 alkylenoxidových skupin.

Spotřeba při titraci se pro přepočet na referenční látku nonylfenol kondenzovaný s 10 moly ethylenoxidu (NP 10) vynásobí empirickým faktorem 54.

3.2 Činidla a zařízení

Pro přípravu činidel se používá deionizovaná voda.

3.2.1 Čistý octan ethylnatý, čerstvě predestilovaný.

3.2.2 Hydrogenuhličitan sodný (NaHCO₃) p.a.

3.2.3 Zředěná kyselina chlorovodíková (20 ml koncentrované kyseliny (HCl) zředěné vodou na 1 000 ml)

3.2.4 Methanol p.a., čerstvě predestilovaný, přechovávaný ve skleněné láhvi.

3.2.5 Bromkrezolová červeň, 0,1 g ve 100 ml methanolu.

3.2.6 Srážecí činidlo: srážecí činidlo je směs dvou objemů roztoku A a jednoho objemu roztoku B. Směs se přechovává v hnědé láhvi a lze ji použít do jednoho týdne po smíšení.

3.2.6.1 Roztok A

1,7 g dusičnanu oxidu bismutu p.a. (BiONO₃·H₂O) se rozpustí ve 20 ml ledové kyseliny octové a doplní vodou na 100 ml. Dále se rozpustí 65 g jodidu draselného p.a. v 200 ml vody. Tyto dva roztoky se smísí v 1 000 ml odměrné baňce, přidá se 200 ml ledové kyseliny octové (3.2.7) a doplní vodou na 1 000 ml.

3.2.6.2 Roztok B

90 g chloridu barnatého (BaCl₂·2H₂O) p.a. se rozpustí v 1 000 ml vody.

3.2.7 Ledová kyselina octová 99 – 100 % (nižší koncentrace nejsou vhodné).

3.2.8 Roztok vinanu amonného: 12,4 g kyseliny vinné p.a. a 12,4 ml roztoku amoniaku p.a. (d = 0,910 g/ml) se smísí a doplní vodou na 1 000 ml (nebo se použije ekvivalentní množství vinanu amonného p.a.).

3.2.9 Zředěný roztok amoniaku: 40 ml roztoku amoniaku p.a. (d = 0,910 g/ml) se zředí vodou na 1000 ml.

3.2.10 Standardní tlumivý octanový roztok: 40 g tuhého hydroxidu sodného p.a. se rozpustí v kádince v 500 ml vody a nechá se zchladnout. Přidá se 120 ml ledové kyseliny octové (3.2.7). Důkladně se promíchá, ochladí a převede do 1 000 ml odměrné baňky. Doplní se vodou po značku.

3.2.11 Roztok pyrolidindithiokarbamátu (známý jako „karbátový roztok“): 103 mg pyrolidindithiokarbamátu sodného (C₅H₈NNaS₂·2H₂O) se rozpustí v asi 500 ml vody, přidá se 10 ml n-amylalkoholu p.a. a 0,5 g NaHCO₃ p.a. a doplní se vodou na 1 000 ml.

3.2.12 Roztok síranu měďnatého (pro standardizaci roztoku 3.2.11)

Zásobní roztok

1,249 g síranu měďnatého (CuSO₄·5H₂O) p.a. se smísí s 50 ml 0,5 M roztoku kyseliny sírové a doplní vodou na 1 000 ml.

Standardní roztok

50 ml zásobního roztoku se smísí s 10 ml 0,5 M roztoku H₂SO₄ a doplní vodou na 1 000 ml.

3.2.13 Chlorid sodný p.a.

3.2.14 Přístroj pro vypuzování plynem (viz obr. 5)

Průměr fritového kotouče musí být stejný jako vnitřní průměr válce.

3.2.15 Dělicí nálevka 250 ml.

3.2.16 Magnetické míchadlo s magnetem 25 – 30 mm.

3.2.17 Goochův kelímek, průměr perforovaného dna = 25 mm, typ G 4.

3.2.18 Kruhové papírové filtry se skelným vláknem o průměru 27 mm s průměrem vlákna 0,5 – 1,5 μ m.

3.2.19 Dvě filtrační baňky s adaptéry a pryžovými manžetami, 500 a 250 ml.

3.2.20 Registrační potenciometr vybavený hladkou platinovou indikační elektrodou a kalomelovou nebo stříbro/chloridstříbrnou referenční elektrodou o rozsahu 250 mV, s automatickou byretou o objemu 20 – 25 ml nebo odpovídajícím zařízením s ruční obsluhou.

3.3 Metoda

3.3.1 Koncentrace a separace povrchově aktivní látky

Vodný vzorek se zfiltruje přes jakostní filtrační papír. Prvních 100 ml filtrátu se vylije.

Odměřené množství vzorku, které obsahuje 250 – 800 μ g neiontové povrchově aktivní látky, se převede do vypuzovacího přístroje, který byl předtím promyt octanem ethylnatým.

Pro zlepšení separace se přidá 100 g chloridu sodného a 5 g hydrogenuhličitanu sodného.

Je-li objem vzorku větší než 500 ml, přidají se tyto soli do vypuzovacího přístroje v tuhé formě a rozpustí se probubláním dusíkem nebo vzduchem.

Použije-li se vzorek o menším objemu, rozpustí se tyto soli ve 400 ml vody a pak se přidají do vypuzovacího přístroje.

Přidá se voda tak, aby hladina dosáhla k hornímu uzavíracímu kohoutu.

Na vodní hladinu se opatrně přidá 100 ml octanu ethylnatého.

Promývačka v části pro plyn (dusík nebo vzduch) se naplní do dvou třetin octanem ethylnatým.

Přístrojem se nechá procházet plyn průtokovou rychlostí 30 – 60 l/h; doporučuje se zapojení rotačního průtokoměru. Intenzita provzdušňování se musí na počátku zvyšovat postupně. Rychlost průtoku plynu je nutno nastavit tak, aby fáze zůstaly znatelně oddělené z důvodu minimalizace míšení fází a rozpouštění octanu ethylnatého ve vodě. Po pěti minutách se průtok plynu zastaví.

Dojde-li k úbytku organické fáze rozpuštěním ve vodě většímu než 20 %, je nutno postup opakovat se zvláštní pozorností na rychlost probublání plynu.

Organická fáze se slije do dělicí nálevky. Případná voda v dělicí nálevce z vodné fáze – které by mělo být jen několik ml – se vrátí do vypuzovacího přístroje. Fáze octanu ethylnatého se zfiltruje přes suchý jakostní filtrační papír do 250 ml kádinky.

Do vypuzovacího přístroje se přidá dalších 100 ml octanu ethylnatého a znovu se nechá procházet dusík nebo vzduch po dobu pěti minut. Poté se organická fáze přepraví do dělicí nálevky použité při prvním dělení, vodná fáze se odstraní a organická fáze se zfiltruje přes týž filtr jako první podíl octanu ethylnatého. Dělicí nálevka i filtr se propláchnou asi 20 ml octanu ethylnatého.

Ethylacetátový extrakt se na vodní lázni odpaří do sucha (v digestoři). Pro urychlení odpařování se na hladinu roztoku zavede jemný proud vzduchu.

3.3.2 Srážení a filtrace

Suchý odparek podle 3.3.1 se rozpustí v 5 ml methanolu, přidá se 40 ml vody a 0,5 ml zředěného roztoku HCl (3.2.3) a směs se promíchá magnetickým míchadlem.

K tomuto roztoku se z odměrného válce přidá 30 ml srážecího činidla (3.2.6). Sraženina se vytvoří po opakovaném míchání. Po 10 minutách míchání se směs nechá nejméně pět minut stát.

Směs se zfiltruje přes Goochův kelímek, na jehož dno se položí filtrační papír ze skelných vláken. Nejdříve se filtr promyje za odsávání asi 2 ml ledové kyseliny octové. Poté se pečlivě omyjí kádinka, magnet a kelímek ledovou kyselinou octovou, již je třeba asi 40 – 50 ml. Není nutno převést kvantitativně na filtr sraženinu, která ulpěla na stěnách kádinky, protože roztok sraženiny se pro titraci vrátí do srážecí kádinky a zbývající sraženina se pak rozpustí.

3.3.3 Rozpuštění sraženiny

Sraženina ve filtračním kelímku se rozpustí v horkém roztoku vinanu amonného (asi 80 °C, 353 K) (3.2.8), který se přidává ve třech dávkách po 10 ml. Každá dávka se před odsátím filtrem do baňky nechá několik minut stát v kelímku.

Obsah filtrační baňky se převede do kádinky použité ke srážení. Stěny kádinky se opláchnou dalšími 20 ml roztoku vinanu, aby se rozpustil zbytek sraženiny.

Kelímek, adaptér a filtrační baňka se pečlivě opláchnou 150 – 200 ml vody a tato voda se vrátí do kádinky použité pro srážení.

3.3.4 Titrace

Roztok se promíchá magnetickým míchadlem (3.2.16), přidá se několik kapek bromkrezolové červení (3.2.5) a přidává se zředěný roztok amoniaku (3.2.9), až se zbarvení změní na fialové (roztok je mírně kyselý přítomností zbytku kyseliny octové použité k promytí).

Pak se přidá 10 ml standardního tlumivého octanového roztoku (3.2.10), elektrody se zavedou do roztoku a potenciometricky se titruje standardním „karbátovým roztokem“, přičemž ústí byrety je ponořeno do roztoku.

Rychlost titrace nesmí přesáhnout 2 ml/min.

Bod ekvivalence je průsečíkem tečen obou větví křivky potenciálu. Někdy se pozoruje plochý průběh inflexe křivky potenciálu; tomu je možno se vyhnout pečlivým očištěním platinové elektrody (vyleštěním smirkovým papírem).

3.3.5 Slepá stanovení

Souběžně s celým postupem se provádí slepé stanovení s 5 ml metanolu a 40 ml vody podle návodu uvedeného v bodě 3.3.2. Spotřeba při slepé titraci musí být nižší než 1 ml, jinak je podezření na nedostatečnou čistotu činidel (3.2.3 – 3.2.7 – 3.2.8 – 3.2.9 – 3.2.10), zejména na jejich obsah těžkých kovů, a je nutno je vyměnit. Slepé stanovení je nutno vzít v úvahu při výpočtu výsledků.

3.3.6 Kontrola faktoru „karbátového roztoku“

Faktor karbátového roztoku se stanoví v den použití. Po přidání 100 ml vody a 10 ml standardního octanového tlumivého roztoku (3.2.10) se ztitruje 10 ml roztoku síranu měďnatého (3.2.12) karbátovým roztokem. Pokud je spotřeba „a“ ml, je faktor f:

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

a všechny výsledky titrací se násobí tímto činitelem.

3.4 Výpočet výsledků

Každá neiontová povrchově aktivní látka má svůj vlastní faktor, závislý na jejím složení, zejména na délce alkylenoxidového řetězce. Koncentrace neiontové povrchově aktivní látky se vyjadřuje ve vztahu ke standardní látce – nonylfenolu s 10 ethylenoxidovými jednotkami (NP 10) – pro který je přepočítávací faktor 0,054.

S použitím tohoto faktoru se zjistí množství povrchově aktivní látky přítomné ve vzorku, vyjádřené v mg ekvivalentu NP 10:

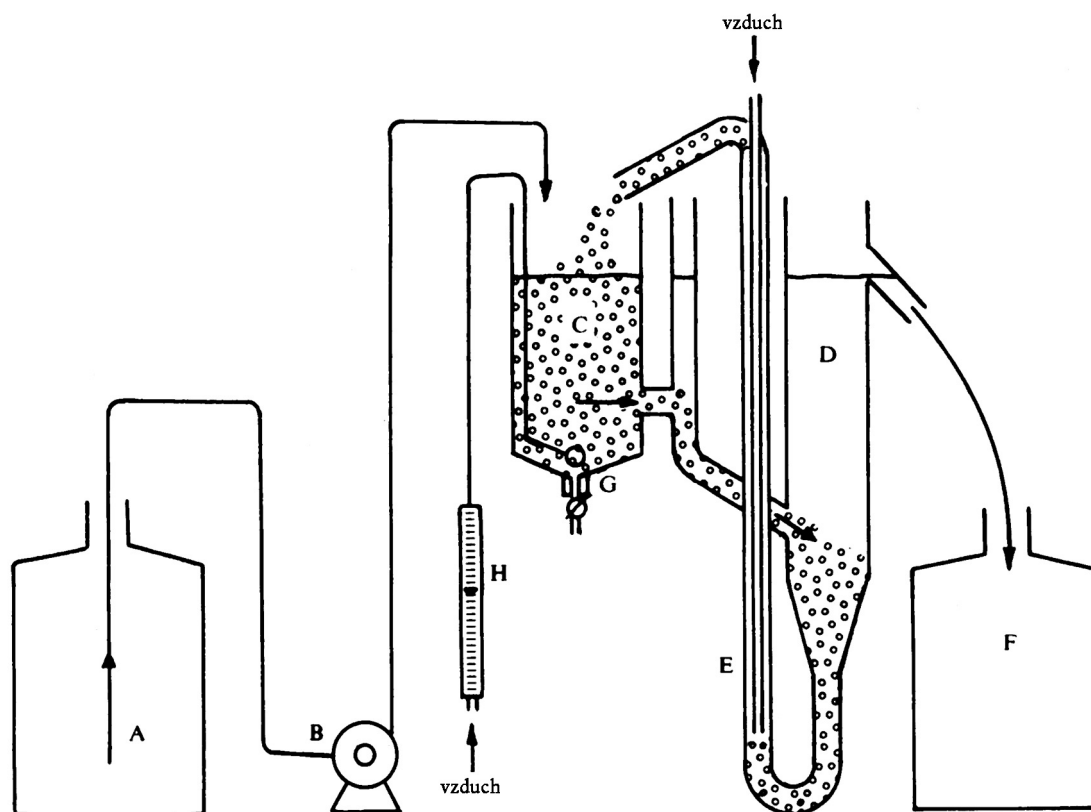
$$(b-c) \cdot f \cdot 0,054 = \text{mg neiontové povrchově aktivní látky jako NP 10,}$$

kde: b = objem „karbátového roztoku“ spotřebovaného u vzorku (ml),
 c = objem „karbátového roztoku“ spotřebovaného při slepém stanovení (ml),
 f = faktor „karbátového roztoku“.

3.5. Vyjádření výsledků

Výsledky se vyjádří v mg/L jako NP 10 zaokrouhleně na nejbližší 0,1.

Obrázek 1



A. Zásobní nádoba

B. Dávkovací zařízení

C. Provdzušňovací komora (objem 3 L)

D. Usazovací nádoba

E. mamutka

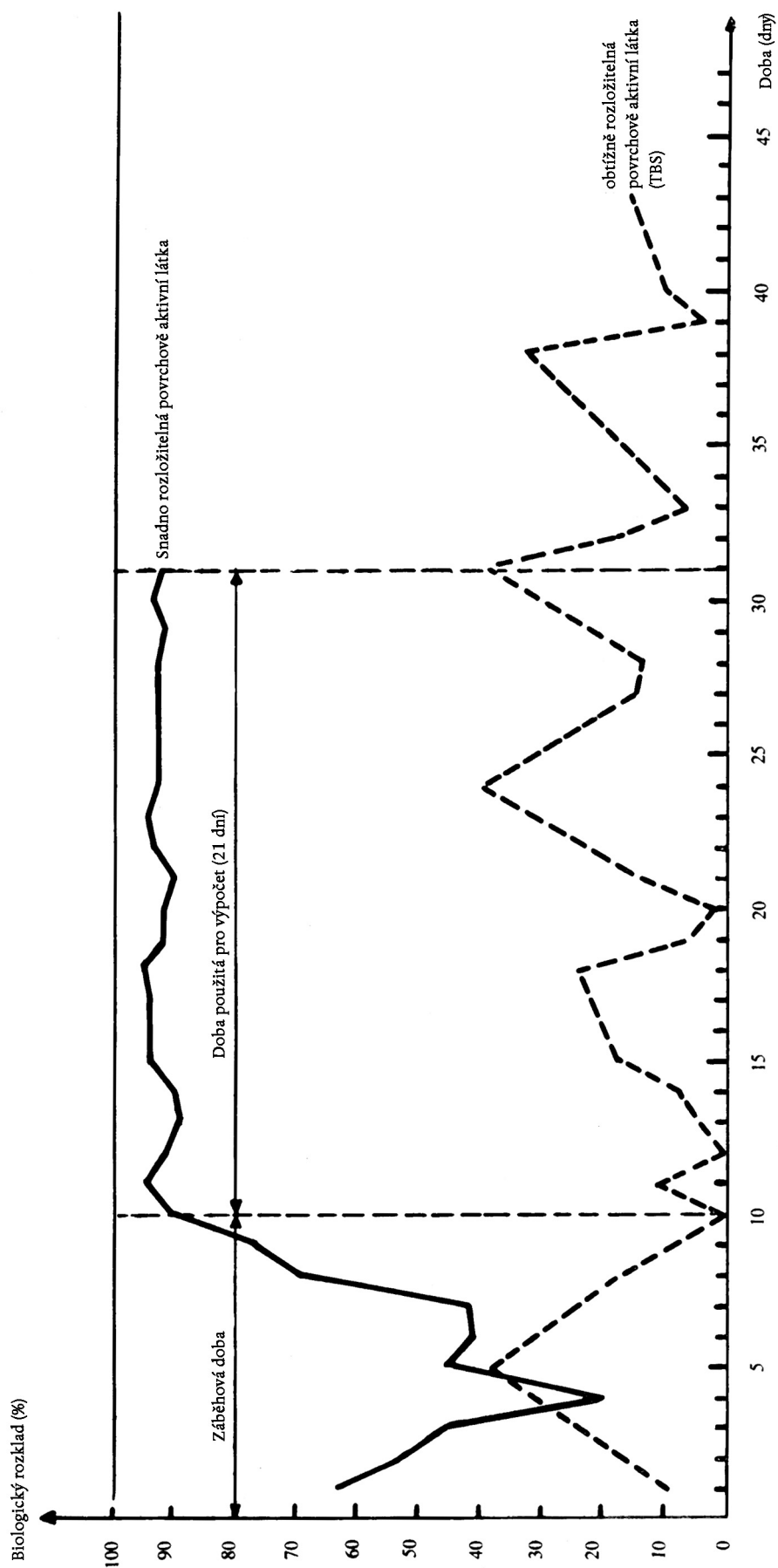
F. Sběrná nádoba

G. Sintrový provzdušňovač

H. Vzduchový průtokoměr

Obrázek 3

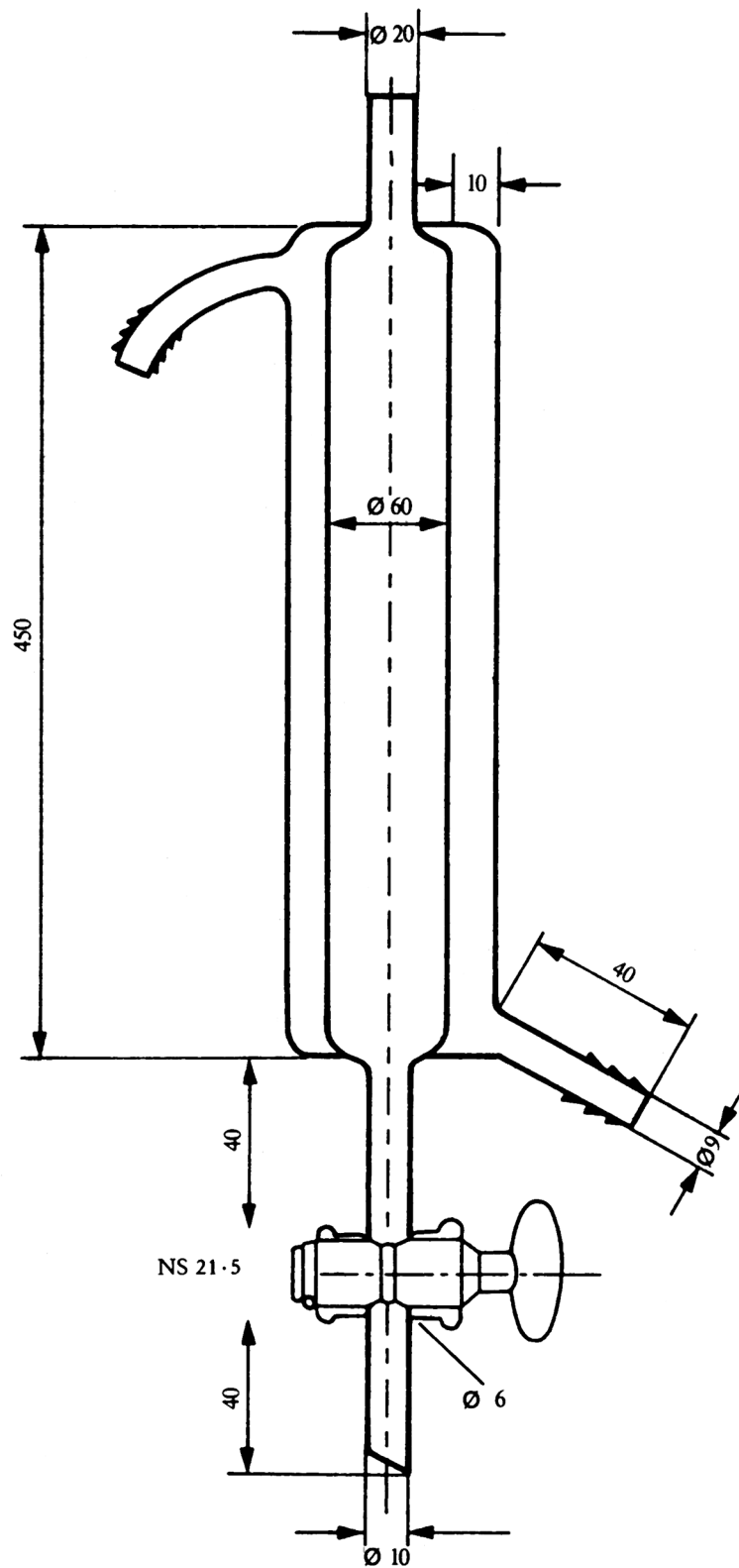
Výpočet biologické rozložitelnosti – Potvrzující zkouška



Obrázek 4

Vyhřívaná ionexová kolona

(Rozměry v milimetrech)



Obrázek 5

Zařízení pro vypuzování plynem

(Rozměry v milimetrech)

