

31982L0243

22.4.1982

ÚŘEDNÍ VĚSTNÍK EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ

L 109/18

SMĚRNICE RADY

ze dne 31. března 1982,

kterou se mění směrnice 73/405/EHS o sblížování právních předpisů členských států týkajících se metod zkoušení biologické rozložitelnosti aniontových povrchově aktivních látek

(82/243/EHS)

RADA EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ,

rozhodnutím se závažnými ekonomickými důsledky; že zamítavé rozhodnutí může být přijato pouze tehdy, když výsledky získané zkušební metodou specifikovanou v článku 2 směrnice 73/405/EHS ukazují biologickou rozložitelnost nižší než 80 %;

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

vzhledem k tomu, že v oblasti působnosti směrnice 73/405/EHS vznikly některé nejasnosti a je nezbytné zcela jasně stanovit, že se tato směrnice vztahuje jen na povrchově aktivní látky používané v detergentech; že je též nezbytné vyjasnit, že se jedná o úroveň biologické rozložitelnosti aniontových povrchově aktivních látek obsažených v detergentech, a nikoli o úroveň biologické rozložitelnosti celého detergentu, což je řešeno v článku 2;

s ohledem na návrh Komise ⁽¹⁾,

s ohledem na stanovisko Evropského parlamentu ⁽²⁾,

vzhledem k tomu, že nezbytné změny a rozšíření přílohy směrnice 73/405/EHS budou uskutečněny postupem stanoveným v článku 3a uvedené směrnice,

s ohledem na stanovisko Hospodářského a sociálního výboru ⁽³⁾,

PŘIJALA TUTO SMĚRNICI:

vzhledem k tomu, že směrnice Rady 73/405/EHS ⁽⁴⁾ musí být upravena s ohledem na nejnovější rozvoj vědy a techniky, což vyžaduje:

Článek 1

— aktualizaci odkazů týkajících se metod uvedených v článku 2,

Směrnice 73/405/EHS se mění takto:

— doplnění článku 2 o další metodu měření, která se používá ve Spojeném království,

1. V článku 1 se doplňují slova: „přítomné v detergentech, jak jsou uvedeny v článku 1 směrnice 73/404/EHS“.

— zlepšení „postupu potvrzující zkoušky“ prováděné v případě sporu;

2. Články 2 a 3 se nahrazují tímto:

„Článek 2

vzhledem k tomu, že podle článku 4 směrnice Rady 73/404/EHS ze dne 22. listopadu 1973 o sblížování zákonů členských států o detergentech ⁽⁵⁾ je nutné stanovit vhodné tolerance pro měření biologické rozložitelnosti tak, aby byla zohledněna nespolehlivost zkušebních metod, která by mohla vést k zamítavým

V souladu s článkem 4 směrnice 73/404/EHS o detergentech zakážou členské státy uvádět na trh a používat na svém území detergenty, pokud biologická rozložitelnost aniontových povrchově aktivních látek v nich obsažených je menší než 80 % a byla stanovena v souladu s jednou z těchto metod:

— 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 aniontových a neiontových povrchově

⁽¹⁾ Úř. věst. C 112, 14.5.1981, s. 4.

⁽²⁾ Úř. věst. C 172, 13.7.1981, s. 111.

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

⁽⁴⁾ Úř. věst. L 347, 17.12.1973, s. 53.

⁽⁵⁾ Úř. věst. L 347, 17.12.1973, s. 51.

aktivních látek v pracích a čisticích prostředcích' zveřejněném 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, zveřejněnou v *Journal officiel de la République française* ze dne 18. ledna 1978, s. 514 a 515, a v experimentální normě T 73-260 z června 1981 vydané „Association française de normalisation“ (AFNOR),

— metoda používaná ve Spojeném království, nazvaná „Zkouška v porézní nádobě“ a popsaná v technické zprávě č. 70 (1978) Střediska pro výzkum vod (Water Research Centre).

Článek 3

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

3. Vkládá se tento článek:

„Článek 3a

Změny požadované pro přizpůsobení přílohy technickému pokroku se přijímají postupem podle článku 7b směrnice 73/404/EHS.“

4. Příloha se nahrazuje přílohou této směrnice.

Článek 2

Členské státy uvedou v účinnost předpisy nezbytné k dosažení souladu s touto směrnicí do osmnácti měsíců od oznámení této směrnice a neprodleně o nich uvědomí Komisi.

Článek 3

Tato směrnice je určena členským státům.

V Bruselu dne 31. března 1982.

Za Radu
předseda

P. de KEERSMAEKER

PŘÍLOHA

STANOVENÍ BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI ANIONTOVÝCH POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK
Referenční metoda (potvrzující zkouška)

KAPITOLA 1

1.1 Definice

Aniontové povrchově aktivní látky ve smyslu této směrnice jsou ty povrchově aktivní látky, které se po průchodu měničů kationtů a aniontů rozdělí frakční elucí a stanoví se jako látky s aktivní reakcí na methylenovou modř (methylene blue active substance – MBAS) 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 pro 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 normálního 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 didraselného (K_2HPO_4)

a 20 ± 2 mg MBAS.

MBAS 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) je nutno stanovit obsah MBAS.

1.4.2 Formulované výrobky se analyzují na obsah MBAS a mýdla. Musí být podrobeny extrakci alkoholem a separací MBAS (viz kapitola 2). Obsah MBAS v extraktu musí být znám pro přípravu 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 kvality, čerstvě odebrané z čistírny pracující převážně s domovní odpadní vodou. Tuto 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. Nesmí se používat činidla proti pěnění, která inhibují aktivovaný kal nebo obsahují MBAS. Mamutku E je třeba nastavit tak, aby se aktivovaný kal z usazovací nádoby kontinuálně a pravidelně recykloval do provzdušňovací nádoby C. Kal, který se nashromáždil kolem horní části provzdušňovací nádoby C, na dně usazovací nádoby D nebo v cirkulačním okruhu, je nutno vrátit do cirkulace nejméně jednou denně seškrabáním kartáčem nebo jiným vhodným způsobem. Pokud se kal neusazuje, je možno zvýšit jeho hustotu přidávkou 2 ml 5 % roztoku chloridu železitého, opakovanými podle potřeby.

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

1.6 **Kontrola měřicího zařízení**

Obsah MBAS (v mg/l) v syntetické odpadní vodě se stanoví bezprostředně před použitím.

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

Pro kontrolu účinnosti 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 MBAS, např. na konci záběhové doby znázorněné na obrázku 3.

Obsah sušiny suspendovaných tuhých látek aktivovaného kalu 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 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 MBAS se provádí denně na základě obsahu MBAS 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 ukazuje obrázek 3.

Rozložitelnost MBAS 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 zaokrouhleně na 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 aniontových povrchově aktivních látek a formulovaných detergentů před stanovením biologické rozložitelnosti v potvrzující zkoušce je tato:

Výrobky	Úprava
Aniontové povrchově aktivní látky	Žádné
Formulované detergenty	Extrakce alkoholem následovaná separací aniontových povrchově aktivních látek na iontoměniči

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

2.1.2 Separace na iontoměniči

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

Toho se dosáhne pomocí iontoměniče typu makroporézní iontoměničové pryskyřice a vhodných elučních činidel pro frakční eluci. Takto lze jedním postupem izolovat mýdlo, aniontové a neiontové povrchově aktivní látky.

2.1.3 Analytická kontrola

Po homogenizaci se stanoví koncentrace aniontových povrchově aktivních látek v syntetickém detergentu analytickým postupem pomocí MBAS. Obsah mýdla se stanoví vhodnou analytickou metodou. Tato analýza výrobků je nutná pro výpočet množství potřebných k přípravě frakcí pro zkoušku biologické rozložitelnosti.

Kvantitativní extrakce není nutná; musí se však vyextrahovat nejméně 80 % aniontových povrchově aktivních látek. Obvykle se dosahuje 90 % nebo 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 syntetického 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 zahřátou na 323 K (50 °C). Tato teplota je nutná, aby se zabránilo vysrážení případných mastných kyselin, které mohou být přítomny v kyselém prostředí.

Veškeré neiontové povrchově aktivní látky zůstanou v odtokové vodě.

Mastné kyseliny z mýdla se odseparují elucí ethanolom obsahujícím CO₂. Aniontové povrchově aktivní látky se získají jako amonné soli elucí vodním isopropanolovým roztokem hydrogenuhličitanu amonného. Tyto amonné soli se používají pro zkoušku rozložitelnosti.

Kationtové povrchově aktivní látky, které by mohly rušit zkoušku biologické 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. C_2H_5OH

(povolené denaturační prostředky: methylethylketon nebo metanol)

2.3.3 Směs isopropanol/voda (50/50 obj.):

50 obj. dílů isopropanolu ($CH_3CHOH.CH_3$) a

50 obj. dílů vody (2.3.1)

2.3.4 Roztok oxidu uhličitého v ethanolu (přibližně 0,1 % CO_2): oxid uhčitý (CO_2) se nechá probublávat pomocí přírodní trubičky se zabudovaným sintrem po dobu 10 minut ethanolom (2.3.2). Je třeba používat pouze čerstvé roztoky.

2.3.5 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.)

2.3.6 Katex (KAT), silně kyselý, rezistentní vůči alkoholu (50–100 mesh)

2.3.7 Anex (AAT), makroporézní, Merck Lewatit MP 7080 (70–150 mesh) nebo ekvivalentní

2.3.8 Kyselina chlorovodíková, 10 % HCl hmot.

2.3.9 2 000 ml baňka s kulatým dnem se zabroušenou zátkou a zpětným chladičem

2.3.10 Vakuový filtr (ohřívateľný) o průměru 90 mm na filtrační papíry

2.3.11 2 000 ml filtrační baňka

2.3.12 Ionexové kolony s ohřívacím pláštěm a kohoutkem; vnitřní trubice o průměru 60 mm a výšky 450 mm (obr. 4)

2.3.13 Vodní lázeň

2.3.14 Vakuová sušárna

2.3.15 Termostat

2.3.16 Rotační odparka

2.4 Příprava extraktu a separace aniontových aktivních činidel

2.4.1 *Příprava extraktu*

Množství povrchově aktivních látek potřebných pro zkoušku biologické rozložitelnosti odpovídá asi 50 g MBAS.

V normálním případě množství výrobku, které je třeba extrahovat, nepřesáhne 1 000 g, ale může být nutné extrahovat další množství vzorku. Z praktických důvodů by ve většině případů mělo být množství výrobku, použitého pro přípravu extraktů pro zkoušku biologické rozložitelnosti, omezeno na 5 000 g.

Zkušenost ukázala, že je výhodné používat větší počet malých extrakcí než jednu velkou extrakci. Specifikovaná množství ionexů odpovídají pracovní kapacitě 600–700 mmolů povrchově aktivních látek a mýdla.

2.4.2 *Izolace složek rozpustných v alkoholu*

250 g analyzovaného syntetického detergentu se přidá k 1 250 ml ethanolu, směs se zahřeje k bodu varu a zahřívá se za míchání pod zpětným chladičem po dobu 1 hodiny. Horký roztok alkohol 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 55 g aniontové povrchově aktivní látky a 35 g mýdla. Tento odvážený vzorek se odpaří do sucha. Odparek se rozpustí v 2 000 ml ethanolu a postupuje se výše popsáním způsobem.

V případě prášků o zjevně 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 (2.3.6) se nasype do 3 000 ml kádinky a přelije se 2 000 ml kyseliny chlorovodíkové (2.3.8). Nechá se stát nejméně dvě hodiny za občasného promíchání. Kyselina se slijí a pryskyřice se převede pomocí deionizované vody do kolony (2.3.12). V koloně musí být zátka ze skelné vaty. Kolona se promyje deionizovanou vodou rychlostí 10 – 30 ml/min, až je eluát prostý chloridů. Voda se vytěsňuje 2 000 ml směsi isopropanol/voda (2.3.3) rychlostí 10 – 30 ml/min. Tím je ionexová kolona připravena k provozu.

Anexová kolona

600 ml anexové pryskyřice (2.3.7) se nasype do 3 000 ml kádinky a přelije se 2 000 ml deionizované vody. Pryskyřice se nechá nejméně dvě hodiny bobtnat. Pryskyřice se převede pomocí deionizované vody do kolony. V koloně musí být zátka ze skelné vaty.

Kolona se promývá 0,3 M roztokem hydrogenuhličitanu amonného (2.3.5), 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 směsi isopropanol/voda (2.3.3) rychlostí 10–30 ml/min. Tím je ionexová kolona ve formě OH a 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 směsi isopropanol/voda (2.3.3).

Pro získání aniontových povrchově aktivních látek (MBAS) se kolona KAT odpojí. Mastné kyseliny z mýdla se vymyjí z kolony KAT pomocí 5 000 ml roztoku ethanol/CO₂ (323 K; 50 °C) (2.3.4). Eluát se vylije.

MBAS se eluují z kolony AAT pomocí 5 000 ml roztoku hydrogenuhličitanu amonného (2.3.5). Eluát se odpaří do sucha na vodní lázni nebo v rotační odparce. Zbytek obsahuje MBAS (jako amonnou sůl) a případné povrchově neaktivní aniontové látky, které nemají nežádoucí vliv na zkoušku biologické rozložitelnosti. Ke zbytku se přidává deionizovaná voda až do získání určeného objemu a v alikvotní části se stanoví obsah MBAS, jak je uvedeno v kapitole 3. Roztok se použije jako standardní roztok aniontových syntetických detergentů pro zkoušku biologické rozložitelnosti. Roztok je nutno přechovávat při teplotě pod 278 K (5 °C).

2.4.5 Regenerace ionexových pryskyřic

Katex se po použití odstraní.

Anexová pryskyřice se regeneruje promýváním dalším množstvím roztoku hydrogenuhličitanu amonného (2.3.5) 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 směsi isopropanol/voda (2.3.3). Anex je opět připraven k provozu.

KAPITOLA 3

STANOVENÍ ANIONTOVÝCH POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK PŘI ZKOUŠCE BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI

3.1 Princip

Metoda je založena na skutečnosti, že kationtové barvivo methylenová modř tvoří modré soli s aniontovými povrchově aktivními látkami, které je možno extrahovat chloroformem. Aby se vyloučila interference, extrahuje se nejprve z alkalického roztoku a extrakt se pak třepe s kyselým roztokem methylenové modři. Fotometricky se měří absorbance separované organické fáze při vlnové délce maximální absorpce 650 nm.

3.2 Činidla a zařízení

3.2.1 Tlumivý roztok pH 10:

V deionizované vodě se rozpustí 24 g hydrogenuhličitanu sodného (NaHCO_3) p.a. a 27 g bezvodého uhličitanu sodného (Na_2CO_3) p.a. a zředí se na 1 000 ml.

3.2.2 Neutrální roztok methylenové modři:

V deionizované vodě se rozpustí 0,35 g methylenové modři p.a. a zředí se na 1 000 ml. Roztok je třeba připravit nejméně 24 hodin před použitím. Absorbance slepé chloroformové fáze, měřená proti chloroformu, nesmí být při 650 nm vyšší než 0,015 na 1 cm tloušťky vrstvy.

3.2.3 Kyselý roztok methylenové modři:

V 500 ml deionizované vody se rozpustí 0,35 g methylenové modři p.a. a smísí se s 6,5 ml H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ g/l}$). Deionizovanou vodou se zředí na 1 000 ml. Roztok je třeba připravit nejméně 24 hodin před použitím. Absorbance slepého stanovení chloroformové fáze, měřená proti chloroformu, nesmí být při 650 nm vyšší než 0,015 na 1 cm tloušťky vrstvy.

3.2.4 Chloroform (trichlormethan) p.a. čerstvě predestilovaný

3.2.5 Methylester kyseliny dodecylbenzensulfonové

3.2.6 Ethanolový roztok hydroxidu draselného, KOH 0,1 M

3.2.7 Ethanol čistý, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 3.2.8 Kyselina sírová, H_2SO_4 0,5 M

3.2.9 Roztok fenolftaleinu:

1 g fenolftaleinu se rozpustí v 50 ml ethanolu a za stálého míchání se přidá 50 ml deionizované vody. Případné sraženiny se odfiltrují.

3.2.10 Kyselina chlorovodíková s methanolem: 250 ml kyseliny chlorovodíkové p.a. a 750 ml methanolu

3.2.11 Dělicí nálevka, 250 ml

3.2.12 Odměrná baňka, 50 ml

3.2.13 Odměrná baňka, 500 ml

3.2.14 Odměrná baňka, 1 000 ml

3.2.15 Baňka s kulatým dnem se zabroušenou zátkou a zpětným chladičem, 250 ml; varné kuličky

3.2.16 pH metr

3.2.17 Fotometr pro měření při 650 nm, s kyvetami 1 až 5 cm

3.2.18 Filtrační papír kvalitní třídy

3.3 Postup

Vzorky pro analýzu se nesmějí odebírat přes vrstvu pěny.

Zařízení používané pro analýzu je po důkladném vymytí vodou před použitím nutno důkladně vypláchnout kyselinou chlorovodíkovou s methanolem (3.2.10) a pak deionizovanou vodou.

Vodu vstupující do čistírny pracující s aktivovaným kalem a odtokovou vodu je nutno zfiltrovat ihned při odběru vzorků. Prvních 100 ml filtrátů se vylije.

Odměřený objem vzorku, v případě potřeby zneutralizovaný, se převede do dělicí nálevky (3.2.11). Objem vzorku by měl obsahovat mezi 20 a 150 µg MBAS. Při nižším obsahu MBAS je možno použít až 100 ml vzorku. Použije-li se méně než 100 ml, zředí se na 100 ml deionizovanou vodou. Ke vzorku se přidá 10 ml tlumivého roztoku (3.2.1), 5 ml neutrálního roztoku methylenové modři (3.2.2) a 15 ml chloroformu (3.2.4). Směs se stejnoměrně a ne příliš prudce třepě jednu minutu. Po oddělení fází se chloroformová vrstva převede do druhé dělicí nálevky obsahující 110 ml deionizované vody a 5 ml kyselého roztoku methylenové modři (3.2.3). Směs se třepě 1 minutu. Chloroformová fáze se přefiltruje přes předem promytý vatový filtr navlhčený chloroformem do odměrné baňky (3.2.12).

Alkalický a kyselý roztok se třikrát extrahuje, přičemž pro druhou a třetí extrakci se použije 10 ml chloroformu. Spojené chloroformové extrakty se zfiltrují přes týž vatový filtr a doplní se v 50 ml baňce (3.2.12) po značku chloroformem použitým k promytí vaty. Měří se absorbance chloroformového roztoku fotometrem při 650 nm v 1 až 5 cm kyvetách proti chloroformu. Provádí se slepé stanovení pro celý postup.

3.4 Kalibrační křivka

Připraví se kalibrační roztok standardní látky methylesteru kyseliny dodecylbenzensulfonové (tetrapropylenový typ mol. hmot. 340) po zmýdelnění na draselnou sůl. MBAS se počítá jako dodecylbenzensulfonan sodný (mol. hmot. 348).

Z vážicí pipety se naváží 400 až 450 mg methylesteru kyseliny dodecylbenzensulfonové (3.2.5) s přesností na 0,1 mg do baňky s kulatým dnem a přidá se 50 ml ethanolového roztoku hydroxidu draselného (3.2.6) a několik varných kuliček. Po nasazení zpětného chladiče se udržuje při varu jednu hodinu. Po zchlazení se chladič a zabroušený skleněný spoj promyjí asi 30 ml ethanolu, který se přidá k obsahu baňky. Roztok se ztitruje kyselinou sírovou na fenolfalein do ztráty zabarvení. Tento roztok se převede do 1 000 ml odměrné baňky (3.2.14), doplní po značku deionizovanou vodou a promíchá.

Část tohoto zásobního roztoku povrchově aktivní látky se dále zředí. Odebere se 25 ml, převede se do 500 ml odměrné baňky (3.2.13), doplní po značku deionizovanou vodou a promíchá.

Tento standardní roztok obsahuje $E \times \frac{1 \times 023}{20000}$ mg MBAS / ml, kde E je hmotnost vzorku v mg.

Pro sestrojení kalibrační křivky se odebere postupně 1, 2, 4, 6 a 8 ml standardního roztoku a zředí se vždy na 100 ml deionizovanou vodou. Dále se pokračuje, jak je uvedeno v odst. 3.3, včetně slepého stanovení.

3.5 Výpočet výsledků

Množství aniontové povrchově aktivní látky (MBAS) ve vzorku se odečte z kalibrační křivky (3.4). Obsah MBAS ve vzorku je dán výrazem:

$$\frac{\text{mg MBAS} \times 1000}{V} = \text{mg/l MBAS}$$

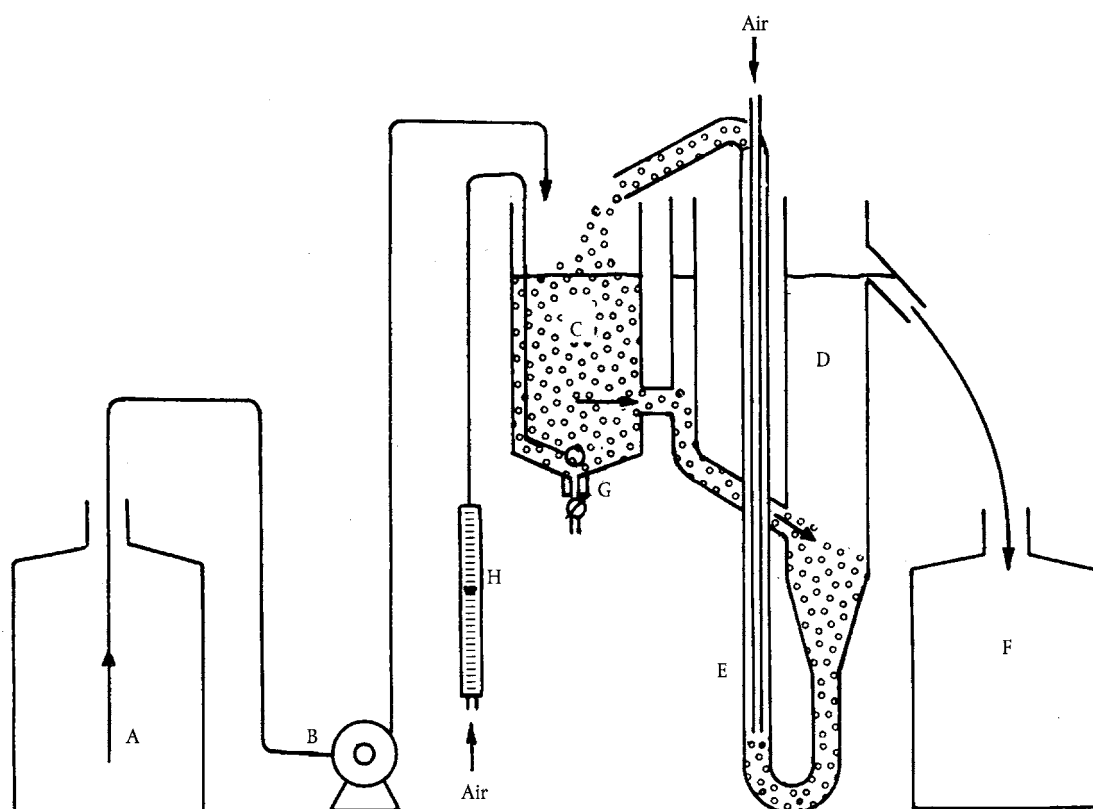
kde V = použitý objem vzorku v ml.

Výsledky se vyjádří jako dodecylbenzensulfonan sodný (mol. hmot. 348).

3.6 Vyjádření výsledků

Výsledky se vyjádří jako mg/l MBAS na jedno desetinné místo.

Obrázek 1



A. Zásobní nádoba

B. Dávkovací zařízení

C. Provozdušňovací komora (objem 3 l)

D. Usazovací nádoba

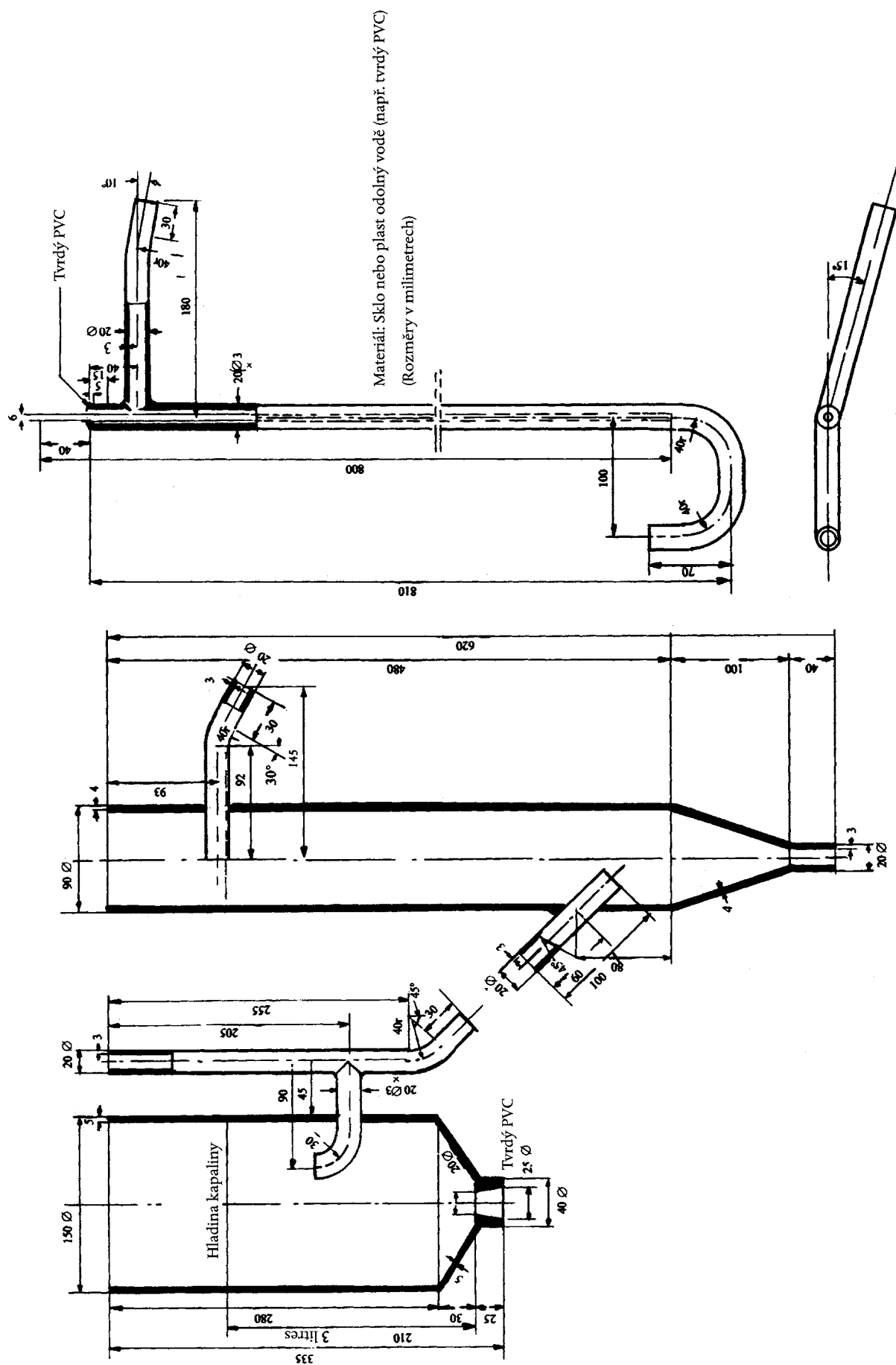
E. Mamutka

F. Sběrná nádoba

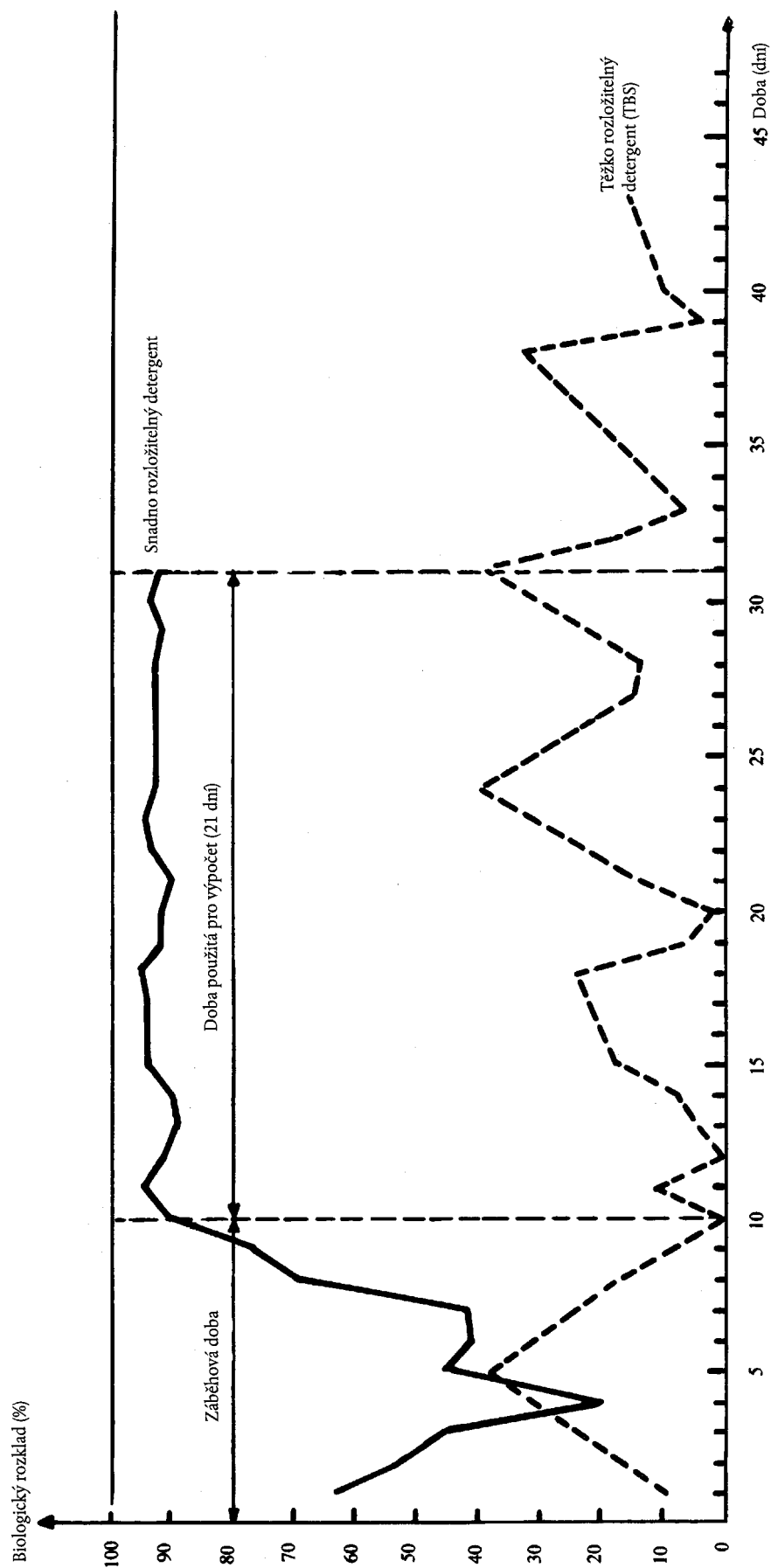
H. Vzduchový průtokoměr

G. Sintrový provzdušňovač

Obrázek 2



Obrázek 3
Výpočet biologické rozložitelnosti – Potvrzující zkouška



Obrázek 4

Vyhřívaná ionexová kolona

(Rozměry v milimetrech)

