

382L0242

22.4.82

EUROOPAN YHTEISÖJEN VIRALLINEN LEHTI

N:o L 109/1

NEUVOSTON DIREKTIIVI,

annettu 31 päivänä maaliskuuta 1982,

ionittomien pinta-aktiivisten aineiden biologisen hajoavuuden mittausten menetelmiä koskevan jäsenvaltioiden lainsäädännön lähentämisestä ja direktiivin 73/404/ETY muuttamisesta

(82/242/ETY)

EUROOPAN YHTEISÖJEN NEUVOSTO, joka

ottaa huomioon Euroopan talousyhteisön perustamissopimuksen ja erityisesti sen 100 artiklan,

ottaa huomioon komission ehdotuksen⁽¹⁾,ottaa huomioon Euroopan parlamentin lausunnon⁽²⁾,ottaa huomioon talous- ja sosiaalikomitean lausunnon⁽³⁾,

sekä katsoo, että

jäsenvaltioissa voimassa olevat mittausten menetelmät, vaikka niillä onkin samat tavoitteet, ovat kuitenkin erilaisia ja voivat haitata yhteismarkkinoiden moitteetonta toimintaa,

pesuaineita koskevan jäsenvaltioiden lainsäädännön lähentämisestä 22 päivänä marraskuuta 1973 annetun direktiivin 73/404/ETY⁽⁴⁾ 4 artiklassa säädetään sellaisten direktiivien antamisesta, joilla määritetään mittausten menetelmät sekä niissä sovellettavat aiheelliset poikkeamat kyseisessä direktiivissä vahvistettujen vaatimusten toteut-tamiseksi; anionisten pinta-aktiivisten aineiden biologisen hajoavuuden mittausten menetelmiä koskevan jäsenvaltioiden lainsäädännön lähentämisestä 22 päivänä marraskuuta 1973 annetussa direktiivissä 73/405/ETY⁽⁵⁾ on vahvistettu anionisten pinta-aktiivisten aineiden osalta tällaiset menetelmät ja poikkeamat,

jotta jäsenvaltiot voisivat määrittää ionittomien pinta-aktiivisten aineiden biologisen hajoavuuden tason, olisi suotavaa käyttää eräissä jäsenvaltioissa jo käytössä olevia mittausten menetelmiä; erimielisyyden ollessa kyseessä biologinen hajoavuus on kuitenkin tarpeen mitata yhteistä vertailumenetelmää käyttäen,

pesuaineita koskevaa jäsenvaltioiden lainsäädäntöä lähentäessä olisi vahvistettava biologisen hajoavuuden mittaamista varten sopivat poikkeamat siten kuin neuvoston direktiivin 73/404/ETY 4 artiklassa säädetään niiden mittausten menetelmien epäluotettavuuksien huomioon ottamiseksi, mitkä voisivat johtaa taloudellisilta vaikutuksiltaan merkittäviin hylkäämispäätöksiin; siksi hylkäämispäätös tulisi tehdä vain, jos 2 artiklassa mainitulla analyysimenetelmällä saadut tulokset osoittavat biologisen hajoavuuden pienemmäksi kuin 80 prosenttia,

⁽¹⁾ EYVL N:o C 104, 28.4.1980, s. 112⁽²⁾ EYVL N:o C 197, 4.8.1980, s. 66⁽³⁾ EYVL N:o C 310, 30.11.1981, s. 7⁽⁴⁾ EYVL N:o L 347, 17.12.1973, s. 51⁽⁵⁾ EYVL N:o L 347, 17.12.1973, s. 53

vielä toistaiseksi on teknisten ongelmien vuoksi ja muiden terveys- ja ympäristöhaittojen estämiseksi väliaikaisesti käytettävä pieniä määriä huonosti biologisesti hajoavia ionittomia pinta-aktiivisia aineita; kuitenkin on oltava mahdollista arvioida uudelleen näiden huonosti biologisesti hajoavien pinta-aktiivisten aineiden käyttöä ottaen huomioon tekniikan kehitys, ja

tekniikan kehitys edellyttää pesuaineita koskevien direktiivien teknisten säännösten nopeaa mukauttamista; tätä varten tarpeellisten toimenpiteiden toteuttamiseksi olisi luotava jäsenvaltioiden ja komission välinen tiivis yhteistyö pesuaineiden kaupan teknisten esteiden poistamista koskevien direktiivien tekniikan kehitykseen mukauttamista käsittelevässä komiteassa,

ON ANTANUT TÄMÄN DIREKTIIVIN:

1 artikla

Tämä direktiivi koskee direktiivin 73/404/ETY 1 artiklassa tarkoitettujen pesuaineiden sisältämien ionittomien pinta-aktiivisten aineiden biologisen hajoavuuden mittausten menetelmiä.

2 artikla

Direktiivin 73/404/ETY 4 artiklan mukaisesti jäsenvaltioiden on kieltävä alueellaan saattamasta markkinoille tai käyttämästä sellaisia pesuaineita, joiden sisältämien ionittomien pinta-aktiivisten aineiden biologinen hajoavuus jollakin seuraavista menetelmistä mitattuna on vähemmän kuin 80 prosenttia:

- OECD:n menetelmä, joka on julkaistu OECD:n teknisessä kertomuksessa 11 päivältä kesäkuuta 1976, "Proposed Method for the Determination of the Biodegradability of Surfactants used in Synthetic Detergents" (Ehdotus synteettisten pesuaineiden sisältämien pinta-aktiivisten aineiden biologisen hajoavuuden mittausten menetelmäksi);
- Saksassa käytetty menetelmä, joka perustuu "Verordnung Über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln" nimiseen 30 päivänä tammikuuta 1977 annettuun säädökseen, joka on julkaistu "Bundesgesetzblatt" -lehden vuoden 1977 I osan 244 sivulla, sellaisena kuin se on muutettuna 18 päivänä kesäkuuta 1980 annetulla asetuksella, joka on jul-

kaistu "Bundesgesetzblatt" -lehden vuoden 1980 I osan 706 sivulla;

- Ranskassa käytetty menetelmä, joka on hyväksytty 28 päivänä joulukuuta 1977 annetulla asetuksella, julkaistu 18 päivänä tammikuuta 1978 lehdessä "Journal officiel de la République française" -lehden sivuilla 514 ja 515, ja kesäkuussa 1981 annettu esistandardi T 73-260, jonka "Association française de normalisation (AFNOR)" niminen järjestö on julkaissut;
- Yhdistyneessä kuningaskunnassa käytetty menetelmä, jota kutsutaan nimellä "Porous Pot Test" ja joka on kuvattu "Water Research Centre" -nimisen yhteisön julkaisussa "Technical Report" N:o 70 (1978).

3 artikla

Direktiivin 73/404/ETY 5 artiklan 2 kohdassa säädetyn menettelyn mukaisesti ionittomia pinta-aktiivisia aineita koskevan laboratorion lausunnon on perustuttava tämän direktiivin liitteessä esitettyyn vertailumenetelmään (varmistuskoemenetelmään).

4 artikla

Muutokset, jotka ovat tarpeen liitteen mukauttamiseksi tekniikan kehitykseen on annettava 73/404/ETY 7 b artiklassa säädettyä menettelyä noudattaen.

5 artikla

Lisätään direktiiviin 73/404/ETY artikkelit seuraavasti:

"2 a artikla

1. Maaliskuun 31 päivään 1986 saakka:
 - a) jäsenvaltiot voivat sallia, etteivät seuraavat tuotteet ole 2 artiklan ensimmäisen kohdan mukaisia: vähän vaahtoavat alkeenioksidilisäaineet sellaisissa aineissa kuten alkoholeissa, alkyylifenoleissa, glykoleissa, polyoleissa, rasvahapoissa, amideissa tai amiineissa, joita käytetään astianpesutuotteissa;
 - b) edellä 2 artiklan ensimmäisen kohdan vaatimuksia ei sovelleta emäksenkestäviin pääteryhmällä inaktivoituihin alkyyli- ja alkyyli-aryyli-polyglykoleettereihin ja a alakohdassa mainitun tyyppiisiin aineisiin, joita käytetään elintarvike-, juoma- ja metalliteollisuuden pesuaineissa.
2. Mitä 1 kohdassa säädetään, sovelletaan edellä mainittuihin ionittomiin pinta-aktiivisiin aineisiin, jotka tulevat markkinoille 30 päivän syyskuuta 1983

jälkeen, ainoastaan jos niiden biologinen hajoavuus on suurempi kuin samaa tarkoitusta varten jo olemassa olevien tuotteiden.

3. Niiden ionittomien pinta-aktiivisten aineiden, joita 1 ja 2 kohdassa tarkoitettu väliaikainen poikkeus koskee, käyttö tavanomaisissa olosuhteissa ei saa olla haitallista ihmisten tai eläinten terveydelle.

7 a artikla

1. Perustetaan komitea, jäljempänä 'komitea', jonka tehtävänä on mukauttaa pesuaineiden kaupan teknisten esteiden poistamisesta annetut direktiivit tekniikan kehitykseen sekä jossa on jäsenvaltioiden edustajat ja puheenjohtajana komission edustaja.

2. Komitea vahvistaa työjärjestyksensä.

7 b artikla

1. Jos tässä artiklassa säädettyä menettelyä on noudatettava, asian saattaa komitean käsiteltäväksi sen puheenjohtaja omasta aloitteestaan tai jonkin jäsenvaltion edustajan pyynnöstä.

2. Komission edustaja tekee komitealle ehdotuksen tarvittavista toimenpiteistä. Komitea antaa lausuntonsa ehdotuksesta määräajassa, jonka puheenjohtaja voi asettaa asian kiireellisyyden mukaan. Lausunto annetaan perustamissopimuksen 148 artiklan 2 kohdassa määrättyllä määränemmistöllä.

Puheenjohtaja ei osallistu äänestykseen.

3. a) Komissio päättää suunnitelluista toimenpiteistä, jos ne ovat komitean antaman lausunnon mukaisia.

b) Jos suunnitellut toimenpiteet eivät ole komitean lausunnon mukaisia, tai jos lausuntoa ei ole annettu, komissio tekee viipymättä neuvostolle ehdotuksen tarvittavista toimenpiteistä. Neuvosto ratkaisee asian määränemmistöllä.

c) Jos neuvosto ei ole ratkaissut asiaa kolmen kuukauden kuluessa siitä kun asia on tullut vireille neuvostossa, komissio tekee päätöksen ehdotetuista toimenpiteistä.

7 c artikla

1. Edellä 7 b artiklassa säädettyä menettelyä noudattaen

— saatetaan viittaukset 4 artiklassa tarkoitettujen direktiivien mittausten menetelmiin ajan tasalle tai niitä täydennetään tarvittaessa muilla viittauksilla muissa jäsenvaltioissa käytettyihin mittausten menetelmiin,

— mukautetaan 4 artiklassa tarkoitettujen direktiivien liitteiden viittausmenetelmät (varmistuskoe) tekniikan kehitykseen.

2. Nämä mukautukset eivät saa johtaa pinta-aktiivisten aineiden biologisen hajoavuuden 4 artiklan mukaisesti vahvistettujen vaatimusten kielteiseen muutokseen."

6 artikla

1. Jäsenvaltioiden on saatettava tämän direktiivin noudattamisen edellyttämät lait, asetukset ja hallinnolliset määräykset voimaan 18 kuukauden kuluessa sen tiedoksi antamisesta sekä ilmoitettava tästä komissiolle viipymättä.

2. Jäsenvaltioiden on huolehdittava, että niiden tässä direktiivissä tarkoitetuista kysymyksistä antamat keskeiset kansalliset säännökset toimitetaan komissiolle.

7 artikla

Tämä direktiivi on osoitettu kaikille jäsenvaltioille.

Tehty Brysselissä 31 päivänä maaliskuuta 1982.

Neuvoston puolesta

Puheenjohtaja

P. de KEERSMAEKER

LIITE

IONITTOMIEN PINTA-AKTIIVISTEN AINEIDEN BIOLOGISEN HAJOAVUUDEN
MÄÄRITTÄMINEN

Vertailumenetelmä (varmistuskoe)

1 LUKU

1.1 Määritelmä

Tässä direktiivissä tarkoitetut ionittomat pinta-aktiiviset aineet ovat aineita, jotka voidaan kationin- ja anioninvaihdon jälkeen määrittää 3 luvussa selostetun, vismutin kanssa tapahtuvaan reaktioon perustuvan analyysimenetelmän (BiAS) mukaisesti.

1.2 Mittauksessa tarvittavat laitteet

Mittausmenetelmässä käytetään kuvassa 1 ja yksityiskohtaisemmin kuvassa 2 esitettyä pientä aktiivilietelaitosta. Laitteisto koostuu varastoastiasta A synteettistä jätevettä varten, annostelupumpusta B, ilmastusastiasta C, saostusastiasta D, ilmapumpusta E aktiivilietteen kierrättämistä varten ja astiasta F laitteistosta tulevan käsitellyn jäteveden keräämiseksi.

Astioiden A ja F on oltava lasia tai sopivaa muovia ja vetoisuudeltaan vähintään 24 litraa. Pumpun B on pumpattava tasaisesti synteettistä jätevettä ilmastusastiaan, jossa tavanomaisen käytön aikana on kolme litraa sekoitettua nestettä. Sinterti-ilmastin G on ripustettu astiaan C kartion kärkeen. Ilmastuslaitteen läpi puhalletun ilman määrää seurataan virtausmittarin H avulla.

1.3 Synteettinen jätevesi

Määrittämisessä käytetään synteettistä jätevettä.

Litraan vesijohtovettä liuotetaan:

160 mg peptonia,

110 mg lihauutetta,

30 mg ureaa $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,

7 mg natriumkloridia, NaCl ,

4 mg kalsiumkloridia, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

2 mg magnesiumsulfaattia, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

28 mg dikaliumvetyfosfaattia, K_2HPO_4 ja 10 ± 1 mg BiAS

BiAS uutetaan testattavasta tuotteesta 2 luvussa selostetun menetelmän mukaisesti. Synteettinen jätevesi valmistetaan päivittäin.

1.4 Näytteiden valmistus

1.4.1 Yhtä ainetta olevat pinta-aktiiviset aineet voidaan tutkia alkuperäisessä muodossaan. BiAS-pitoisuus täytyy määrittää synteettisen jäteveden valmistamista varten (1.3).

1.4.2 Tuotteista, jotka ovat seoksia, analysoidaan BiAS-, MBAS- ja saippuapitoisuus. Ne täytyy uuttaa alkoholilla ja BiAS eristää niistä (ks. 2 luku). Uutteen BiAS-pitoisuus on annettava synteettisen jäteveden valmistamista varten.

1.5 Laitteen toiminta

Ilmastusastia C ja saostusastia D täytetään aluksi synteettisellä jätevedellä. Astia D asetetaan sellaiselle korkeudelle, että ilmastusastiassa C on kolme litraa nestettä. Ympäriin lisätään 3 ml

hyvälaatuista biologisesti käsiteltyä jätevettä, joka on juuri otettu lähinnä kotitalousjätevesiä käsittelevästä laitoksesta. Näyte on pidettävä aerobisissa olosuhteissa näytteen oton ja sen mittauslaitteistoon annostelun välillä. Sitten käynnistetään ilmastaja G, ilmapumppu E ja annostelupumppu B. Synteettisen jäteveden on mentävä ilmastusastian C läpi nopeudella yksi litra tunnissa, jolloin keskimääräinen viipymisaika on kolme tuntia.

Ilmastusnopeus olisi säädettävä sellaiseksi, ettäastian C sisältö pysyy kaiken aikaa suspensiossa ja että liuennun hapen määrä on vähintään 2 mg/l. Vaahtoaminen täytyy estää sopivalla keinolla. Ei saa käyttää sellaisia vaahdonestoaineita, jotka ehkäisevät aktiiviliettä tai sisältävät BiAS:aa. Ilmapumppu E täytyy asettaa siten, että aktiiviliete kierrätetään saostusastiasta E ilmastusastiaan C jatkuvasti ja säännöllisesti. Jos lietettä kerääntyy ilmastusastian C yläosaan, saostusastian D pohjalle tai kierrätysputkistoon, se täytyy saattaa takaisin kierrätykseen vähintään kerran päivässä harjaamalla tai muulla sopivalla keinolla. Jos liete ei laskeudu astian pohjalle, sen laskeutuvuutta voidaan parantaa lisäämällä 5 % ferrikloridiliuosta 2 ml:n erissä niin monta kertaa kuin tarvitaan.

Nestettä saostusastiasta D kerätään 24 tuntia astiaan F, minkä jälkeen sekoitetaan perusteellisesti ja otetaan näyte. Astia F on tämän jälkeen huolellisesti puhdistettava.

1.6 Mittauslaitteiston tarkastaminen

Synteettisen jäteveden BiAS-pitoisuus (mg/l) määritetään välittömästi ennen käyttöä.

Astiaan F 24 tunnissa kerätyn nesteen BiAS-pitoisuus (mg/l) on määritettävä analyttisesti samalla menetelmällä välittömästi keräyksen loputtua; jollei näin voida tehdä, näytteet on säilytettävä hyvin, mieluiten pakastettuina. Pitoisuudet on määritettävä tarkkuudella 0,1 mg BiAS:a/l.

Menetelmän tehokkuuden tarkastamiseksi määritetään astiaan F kerätystä nesteestä lasikuitusuodattimella suodattamisen jälkeen sekä astiassa A olevasta synteettisestä jätevedestä suodatuksen jälkeen kemiallinen hapenkulutus (COD) tai liennut orgaaninen hiili (DOC) vähintään kaksi kertaa viikossa.

COD:n tai DOC:n pienentymisen on loputtava, kun saavutetaan suunnilleen säännöllinen päivittäinen BiAS:lla mitattava biologisen hajoavuuden taso, eli kuvassa 3 esitetyn sisäajokauden lopussa.

Ilmastussäiliössä olevan aktiivilietteen kuiva-ainepitoisuus (g/l) on määritettävä kahdesti viikossa. Jos se on enemmän kuin 2,5 g/l, ylimäärä aktiiviliettä poistetaan.

Koe tehdään huoneenlämpötilassa, jonka on oltava tasainen ja sen on pysyttävä välillä 292–297 K (19–24 °C).

1.7 Biologisen hajoavuuden laskeminen

BiAS:n hajoamisprosentti lasketaan päivittäin synteettisen jäteveden ja vastaavan astiaan F kertyneen nesteen BiAS-pitoisuuksien (mg/l) perusteella.

Täten saadut hajoavuusarvot esitetään kuvaajan avulla kuten kuvassa 3.

BiAS:n hajoavuus on laskettava sisäajokautta seuraavina 21 vuorokautena saatujen arvojen aritmeettisena keskiarvona, jos hajoaminen on ollut tänä aikana säännöllistä ja laitteiston toiminta ongelmatonta. Missään tapauksessa sisäajokausi ei saa olla kuutta viikkoa pidempi.

Päivittäiset hajoamisarvot lasketaan 0,1 %:n tarkkuudella, mutta lopullinen tulos ilmoitetaan kokonaislukuna.

Joissakin tapauksissa saattaa olla hyväksyttävää vähentää näytteenottitiheyttä, mutta keskiarvoa laskettaessa on käytettävä vähintään 14 tulosta, jotka on saatu sisäajokautta seuraavien 21 vuorokauden aikana.

2 LUKU

TUTKITTAVIEN TUOTTEIDEN ESIKÄSITTELY

2.1 Alustavia huomautuksia

2.1.1. Näytteiden esikäsittely

Ionittomat pinta-aktiiviset aineet ja useista kemikaaleista koostuvat pesuaineet käsitellään seuraavasti ennen kuin biologinen hajoavuus määritetään varmistustestillä:

Tuotteet	Käsittely
Ionittomat pinta-aktiiviset aineet	Ei mitään
Useista kemikaaleista koostuvat pesuaineet	Alkoholiuutto ja ionittomien pinta-aktiivisten aineiden eristys ioninvaihdolla

Alkoholiuuton tarkoitus on poistaa kaupan olevasta tuotteesta liukenemattomat ja epäorgaaniset ainesosat, jotka saattaisivat joissakin olosuhteissa häiritä biologisen hajoavuuden mittausta.

2.1.2. Ioninvaihto

Ionittomat pinta-aktiiviset aineet on eristettävä ja erotettava saippuoista, anionisista ja kationisista pinta-aktiivisistä aineista, jotta biologisen hajoavuuden mittaukset olisivat luotettavia.

Tämä tehdään ioninvaihdolla käyttäen makrohuokoista ioninvaihtohartsia ja sopivia eluenteja asteittaista eluointia varten. Siten saippuat, anioniset ja ionittomat pinta-aktiiviset aineet voidaan erottaa yhdellä menetelmällä.

2.1.3. Analyttinen kontrolli

Homogenisoinnin jälkeen anionisten ja ionittomien pinta-aktiivisten aineiden pitoisuus pesuaineessa määritetään MBAS- ja BiAS- analyysimenetelmän mukaisesti. Saippuapitoisuus määritetään sopivalla analyysimenetelmällä.

Tämä tuotteiden analysointi on välttämätöntä, jotta voidaan laskea tarvittavat ainemäärät biologisen hajoavuuden mittausta varten.

Kvantitatiivinen uutto ei ole välttämätöntä; kuitenkin vähintään 80 % ionittomista pinta-aktiivisistä aineista pitäisi saada uutetuksi. Tavallisesti saadaan talteen vähintään 90 %.

2.2 Periaate

Homogeenisesta näytteestä (jauheista, kuivatuista tahnoista tai kuiviin haihdutetuista nesteistä) tehdään etanoliuutos, joka sisältää pesuainenäytteen pinta-aktiiviset aineet, saippuat ja muut alkoholiliukoiset ainesosat.

Etanoliuute haihdutetaan kuiviin, liotetaan isopropanolin ja veden seokseen ja liuos ajetaan voimakkaasti happaman kationinvaihtaja / makrohuokoinen anioninvaihtaja-yhdistelmän läpi lämpötilassa 323 K (50 °C). Tämä korkea lämpötila on välttämätön, jotta happamassa liuoksessa mahdollisesti olevat rasvahapot eivät saostu.

Ionittomat pinta-aktiiviset aineet saadaan talteen kolonnista tulevasta nesteestä haihduttamalla.

Kationiset pinta-aktiiviset aineet, jotka saattaisivat häiritä biologisen hajoavuuden mittaamista ja analyysimenetelmää, poistetaan anioninvaihtajan yläpuolelle sijoitetulla kationinvaihtajalla.

2.3 Kemikaalit ja laitteet

2.3.1 Deionisoitu vesi

2.3.2 Etanoli, 95 prosenttinen (tilavuus-%) C₂H₅OH

(sallittu denaturointiaine: metyylietyyliketoni tai metanoli)

- 2.3.3 Isopropanolin ja veden seos (tilavuussuhde 50/50):
- 50 tilavuusosaa isopropanolia ($\text{CH}_3\text{CHOH CH}_3$) ja
 - 50 tilavuusosaa vettä (2.3.1)
- 2.3.4 Ammoniumbikarbonaattiliuos (tilavuussuhde 60/40): 0,3 mol NH_4HCO_3 1 000 ml:ssa isopropanolin ja veden liuosta, jossa on 60 tilavuusyksikköä isopropanolia ja 40 tilavuusyksikköä vettä (2.3.1)
- 2.3.5 Kationinvaihtaja (KAT), voimakkaasti hapan, alkoholia kestävä (seulamitta 50—100)
- 2.3.6 Anioninvaihtaja (AAT), makrohuokoinen, Merck Lewatit MP 7080 (seulamitta 70—150) tai vastaava
- 2.3.7 Suolahappo, 10 % HCl (paino-%)
- 2.3.8 2 000 ml:n pyöreäpohjainen pullo ja hiottu lasitulppa sekä tislaukskolonni
- 2.3.9 Imulla toimiva 90 mm halkaisijaltaan oleva imusuodatin (kuumennusta kestävä) suodatinpappeja varten
- 2.3.10 2 000 ml:n suodatinpullo
- 2.3.11 Ioninvaihtokolonneja, joissa on kuumennusvaippa ja hana: sisäputken halkaisija 60 mm ja korkeus 450 mm (kuva 4)
- 2.3.12 Vesihaude
- 2.3.13 Vakuumikuivausuuni
- 2.3.14 Termostaatti
- 2.3.15 Pyöröhaihduttaja

2.4 Uutteen valmistus ja ionittomien aktiivisten aineiden erotus

2.4.1. Uutteen valmistaminen

Biologisen hajoavuuden mittaamiseen tarvitaan noin 25g BiAS:a vastaava määrä pinta-aktiivisia aineita.

Käytettävän tuotteen määrä pitäisi rajoittaa korkeintaan 2 000 grammaan valmistettaessa uutetta hajoamiskokeita varten. Siksi voi olla tarpeen tehdä uutto kahdesti tai useammin, jotta saadaan tarpeeksi ainetta hajoamiskokeisiin. Kokemus on osoittanut, että on parempi tehdä useita pieniä uuttoja kuin yksi iso.

2.4.2. Alkoholiliukoisten ainesosien erottaminen

Lisätään 250 g analysoitavaa synteettistä pesuainetta 1 250 ml:an etanolia, seos kuumennetaan kiehumispisteeseen ja refluksoidaan tunti sekoittaen. Kuuma alkoholiliuos suodatetaan nopeasti 323 K:iin (50 °C) kuumennetun suurihuokoisien imusuodattimen läpi. Pullo ja suppilo huuhdotaan noin 200 ml:lla kuumaa etanolia. Suodos ja huuhteluliuos kerätään suodatinpulloon.

Jos analysoidaan tahnoja tai nestemäisiä valmisteita, on varmistettava, ettei näytteessä ole enempää kuin 25 g anionisia pinta-aktiivisia aineita eikä enempää kuin 35 g saippuuta. Näyte punnitaan ja haihdutetaan kuiviin. Jäännös liuotetaan 500 ml:aan etanolia ja jatketaan kuten edellä esitetään.

Jos kyseessä on hyvin kevyt jauhe (tiheys alle 300 g/l), suositellaan etanolin suhteellista osuutta nostettavaksi 20:1.

Etanolisuodos haihdutetaan täysin kuiviin, mieluiten pyöröhaihduttajalla. Käsittely toistetaan, jos uutetta tarvitaan enemmän. Jäännös liuotetaan 5 000 ml:an isopropanolin ja veden seosta.

2.4.3. Ioninvaihtokolonnien valmistus

Kationinvaihtokolonni

Asetetaan 3 000 ml dekantterilasiin 600 ml kationinvaihtohartsia (2.3.5) ja lisätään päälle 2 000 ml suolahappoa (2.3.7). Annetaan seistä vähintään kaksi tuntia ja sekoitetaan muutamia kertoja. Happo dekantoidaan ja hartsi kaadetaan kolonniin (2.3.11) deionisoidun veden kanssa. Kolonnissa on oltava lasivillatuppo. Kolonnia pestään deionisoidulla vedellä 10-30 ml/min, kunnes eluaatissa ei ole kloridia. Vesi syrjäytetään ajamalla kolonnin läpi 2 000 ml isopropanolin ja veden seosta (2.3.3) 10—30 ml/min. Ioninvaihtokolonni on sen jälkeen valmis käytettäväksi.

Anioninvaihtokolonni

Dekantterilasiin pannaan 600 ml anioninvaihtohartsia (2.3.6) ja lisätään päälle 2 000 ml deionisoitua vettä. Hartsin annetaan turvota vähintään kaksi tuntia. Hartsi kaadetaan kolonniin deionisoidun veden kanssa. Kolonnissa pitää olla lasivillatuppo.

Kolonnia pestään 0,3 M ammoniumbikarbonaattiliuoksella (2.3.4), kunnes siinä ei ole kloridia. Tähän tarvitaan noin 5 000 ml liuosta. Pestään jälleen 2 000 ml:lla deionisoitua vettä. Kolonnin läpi ajetaan 2 000 ml isopropanolin ja veden seosta (2.3.3) 10—30 ml/min. Ioninvaihtokolonni on tämän jälkeen OH-muodossa ja valmis käytettäväksi.

2.4.4. Ioninvaihto

Ioninvaihtokolonnit liitetään toisiinsa siten, että kationinvaihtokolonni on anioninvaihtokolonnin yläpuolella. Kolonnit kuumennetaan lämpötilaan 323 K (50 °C) termostaattia käyttäen. Kuumennetaan 5 000 ml kohdassa 2.4.2 saatua liuosta lämpötilaan 333 K (60 °C) ja ajetaan liuos ioninvaihtajyhdistelmän läpi nopeudella 20 ml/min. Kolonnit pestään 1 000 ml:lla kuumaa isopropanolin ja veden seosta (2.3.3).

Ionittomien pinta-aktiivisten aineiden talteen saamiseksi suodos ja huuhtelunesteet kerätään talteen ja haihdutetaan kuiviin mieluiten pyöröhaihduttajalla. BiAS on jäännöksessä. Jäännökseen lisätään deionisoitua vettä tunnettuun tilavuuteen asti ja siitä otetusta näytteestä määritetään BiAS-pitoisuus kuten kohdassa 3.3 selostetaan. Liuosta käytetään synteettisten ionittomien pesuaineiden standardiliuoksena hajoamiskokeessa. Liuos on säilytettävä 278 K (5 °C) alhaisemmassa lämpötilassa.

2.4.5. Ioninvaihtohartsien regenerointi

Kationinvaihtaja heitetään käytön jälkeen pois.

Anioninvaihtohartsi regeneroidaan ajamalla kolonnista läpi 5 000-6 000 ml ammoniumbikarbonaattiliuosta (2.3.4) noin 10 ml/min, kunnes eluaatissa ei ole enää anionisia pinta-aktiivisia aineita (metyleenisinikoe). Tämän jälkeen anioninvaihtaja pestään ajamalla kolonnista läpi 2 000 ml isopropanolin ja veden seosta (2.3.3). Anioninvaihtaja on jälleen käyttövalmis.

3 LUKU

IONITTOMIEN PINTA-AKTIIVISTEN AINEIDEN MÄÄRITTÄMINEN BIOLOGISTA HAJOAVUUTTA MITTAAVASSA TESTISSÄ

3.1 Periaate

Pinta-aktiiviset aineet konsentroidaan ja uutetaan kaasuvirtauksen avulla. Näytteessä olevan ionittoman pinta-aktiivisen aineen määrän pitäisi olla välillä 250-800 µg.

Kaasun avulla uutettu pinta-aktiivinen aine liuotetaan etyyliasetattiin.

Kun faasit ovat erottuneet ja liuotin haihdutettu, ioniton pinta-aktiivinen aine saostetaan vesiliuoksesta modifioidulla Dragendorffin reagenssilla (KBiJ₄ + BaCl₂ + jäätikka).

Sakka suodatetaan, pestään jäätikalla ja liuotetaan ammoniumtartraattiliuokseen. Liuoksessa oleva vismutti titrataan potentiometrisesti pyrrolidiiniditiokarbamaattiliuoksella pH:ssa 4,5 käytämällä indikaattorina kirkasta platinaelektrodia ja referenssinä kalomeli- tai hopea/hopeakloridielektrodia.

Menetelmä soveltuu 6—30 alkyleenioksidiryhmää sisältäville ionittomille pinta-aktiivisille aineille.

Titraustulos kerrotaan kokeellisesti määritetyllä tekijällä 54, jolla se muunnetaan referenssiaineksi nonyylifenoli, joka on kondensoitu 10 moolin kanssa etyleenioksidia (NP 10).

3.2 Reagenssit ja laitteet

Reagenssit tehdään deionisoituun veteen.

3.2.1 Puhdas juuri tislattu etyyliasettaatti

3.2.2 Natriumbikarbonaatti (NaHCO₃) analyysia varten

3.2.3 Laimea suolahappo (20 ml väkevää happoa (HCl) laimennettuna vedellä 1 000 ml:an)

3.2.4 Metanoli analyysia varten, juuri tislattu, säilytetään lasipullossa.

3.2.5 Bromokresolipurppura, 0,1 g 100 ml:ssa metanolia.

3.2.6 Saostusreagenssi: saostusreagenssi sekoitetaan kahdesta tilavuusosasta liuosta A ja yhdestä tilavuusosasta liuosta B. Seos säilytetään ruskeassa pullossa ja se on sekoituksen jälkeen käyttökelpoista viikon ajan.

3.2.6.1 Liuos A

Liuotetaan 1,7 g vismuttinitraattia analyysia varten (BiONO₃ · H₂O) 20 ml:an jäätikkää ja laimennetaan vedellä 100 ml:an. Sitten liuotetaan 65 g kaliumjodidia AR 200 ml:an vettä. Nämä kaksi liuosta sekoitetaan 1 000 ml:n mittapullossa, lisätään 200 ml jäätikkää (3.2.7) ja laimennetaan vedellä 1 000 ml:an.

3.2.6.2 Liuos B

Liuotetaan 290 g bariumkloridia (BaCl₂ · 2H₂O) analyysia varten 1 000 ml:an vettä.

3.2.7 Jäätikka 99—100 % (laimeampi ei sovellu).

3.2.8 Ammoniumtartraattiliuos: 12,4 g viinihappoa analyysia varten ja 12,4 ml ammoniakkiliuosta analyysia varten (tiheys 0,910 g/ml) sekoitetaan ja laimennetaan 1 000 ml:an vedellä (tai käytetään vastaavaa määrää ammoniumtartraattia analyysia varten).

3.2.9 Laimea ammoniakkiliuos: 40 ml ammoniakkiliuosta analyysia varten (tiheys 0,910 g/ml) laimennettuna vedellä 1 000 ml:an saakka.

3.2.10 Standardi asetaattipuskuri: 40 g kiinteää natriumhydroksidia analyysia varten liuotetaan 500 ml:an vettä dekanterilasissa ja annetaan jäähtyä. Lisätään 120 ml jäätikkää (3.2.7). Sekoitetaan perusteellisesti, annetaan jäähtyä ja siirretään 1 000 ml:n mittapulloon. Laimennetaan vedellä merkkiin saakka.

3.2.11 Pyrrolidiiniditiokarbamaattiliuos (tunnetaan nimellä ”karbaattiliuos”): 103 mg natriumpyrrolidiiniditiokarbamaattia (C₃H₈NNaS₂ · 2H₂O) liuotetaan noin 500 ml:an vettä, lisätään 10 ml n-amyylialkoholia analyysia varten ja 0,5 g NaHCO₃ analyysia varten ja laimennetaan vedellä 1 000 ml:an.

3.2.12 Kuparisulfaattiliuos (3.2.11:n standardisoimiseen).

Kantaliuos

Sekoitetaan 1,249 g kuparisulfaattia (CuSO₄ · 5H₂O) analyysia varten ja 50 ml 0,5 M rikkihappoa ja laimennetaan vedellä 1 000 ml:an saakka.

Standardiliuos

Sekoitetaan 50 ml kantaliuosta ja 10 ml 0,5M H₂SO₄ ja laimennetaan vedellä 1 000 ml:an saakka.

- 3.2.13 Natriumkloridi analyysia varten
- 3.2.14 Kaasu-uuttolaite (ks. kuva 5).
Sintterilevyn halkaisijan täytyy olla yhtä suuri kuin sylinterin sisähalkaisija.
- 3.2.15 Erotussuppilo, 250 ml.
- 3.2.16 Magneettisekoittaja ja 25—30 mm magneettisekoitussauva.
- 3.2.17 Goochin upokas, reikälevyn halkaisija = 25 mm, tyyppi G 4.
- 3.2.18 Pyöreitä lasikuitusuodatinpapereita, halkaisija 27 mm ja huokoskoko 0,5—1,5 μm .
- 3.2.19 Kaksi suodatinpulloa, adapterit ja kumikaulukset, 500 ja 250 ml.
- 3.2.20 Piirturilla varustettu potentiometri, jossa on kirkas platina-indikaattorielektrodi ja kalomeli tai hopea/hopeakloridi-referenssielektrodi, alue 250 mV, sekä 2—25 ml:n automaattibyretti, tai vaihtoehtoisesti käsikäyttöinen laitteisto.

3.3 Menettely

3.3.1. *Pinta-aktiivisen aineen konsentroidi ja erotus*

Vesiliuksena oleva näyte suodatetaan kvalitatiivisen suodatinpaperin läpi. Ensimmäiset 100 ml suodosta heitetään pois.

Mitattu määrä näytettä, joka sisältää 250—800 μg ionitonta pinta-aktiivista ainetta, pannaan kaasu-uutoslaitteeseen, joka on ensin huuhdeltu etyyliasetaatilla.

Erotuksen tehostamiseksi lisätään 100 g natriumkloridia ja 5 g natriumbikarbonaattia.

Jos näytettä on enemmän kuin 500 ml, nämä suolat lisätään uuttolaitteeseen kiinteässä muodossa ja liuotetaan kuplittamalla liuoksen läpi tyypeä tai ilmaa.

Jos näyte on pienempi, suolat liuotetaan 400 ml:n vettä ja lisätään sitten uuttolaitteeseen.

Lisätään vettä ylempään tulppaan asti.

Lisätään varovasti 100 ml etyyliasetaatia veden päälle.

Täytetään kaasulinjassa (typpi tai ilma) olevasta pesupullostakaksi kolmasosa etyyliasetaatilla.

Laitteen läpi kuplitetaan kaasua nopeudella 30—60 l/t: suositellaan virtausmittarin käyttöä. Ilmastusnopeutta täytyy lisätä alussa asteittain. Kaasun virtausnopeus täytyy säätää siten, että faasit pysyvät selvästi erillään, jolloin minimoidaan faasien sekoittuminen ja etyyliasetaatin liukeneminen veteen. Kaasun virtaus katkaistaan viiden minuutin kuluttua.

Jos orgaanisen faasin tilavuus on pienentynyt yli 20 prosenttia veteen liukenemisen takia, uutto täytyy uusua ja kiinnittää erityistä huomiota kaasun virtausnopeuteen.

Orgaaninen faasi siirretään erotussuppiloon. Jos erotussuppiloon tulee vesifaasia, sitä pitäisi tulla vain pari millilitraa ja se pannaan takaisin uuttolaitteeseen. Etyyliasetaatifaasi suodatetaan kuivan kvalitatiivisen suodatinpaperin läpi 250 ml dekantterilasiin.

Uuttolaitteeseen pannaan vielä 100 ml etyyliasetaatia ja kuplitetaan läpi tyypeä tai ilmaa viisi minuuttia. Orgaaninen faasi siirretään samaan erotussuppiloon kuin ensimmäisessä erotuksessa, vesifaasi pannaan pois ja orgaaninen faasi suodatetaan saman suodatinpaperin läpi kuin ensimmäinen etyyliasetaatiiuotos. Sekä erotussuppilo että suodatin huuhdotaan noin 20 ml:lla etyyliasetaatia.

Etyyliasetaatiiuote haihdutetaan kuiviin vesihautessa (vetokaapissa). Liuoksen pinnan yli johdetaan heikko ilmavirta haihtumisen nopeuttamiseksi.

3.3.2. *Saostus ja suodatus*

Kuiva jäännös kohdasta 3.3.1 liuotetaan 5 ml:n metanolia, lisätään 40 ml vettä ja 0,5 ml laimeaa suolahappoa (3.2.3) ja sekoitetaan magneettisekoittajalla.

Tähän liuokseen lisätään 30 ml saostusreagenssia (3.2.6) mittalasista. Sakka laskeutuu, kun on sekoitettu useita kertoja. Seosta sekoitetaan 10 minuuttia ja annetaan sen jälkeen seistä vähintään viisi minuuttia.

Seos suodatetaan Gochin upokkaan läpi, jonka pohjalla on lasikuitusuodatinpaperi. Suodatin pestään ensin noin 2 ml:lla jäätikkää ja käytetään imua. Sitten pestään dekantterilasi, magneettisekoitussauva ja upokas jäätikällä, jota tarvitaan noin 40—50 ml. Dekantterin laitoihin tarttunutta sakkaa ei tarvitse siirtää kvantitatiivisesti suodattimeen, koska titrausta varten sakka liuotetaan ja pannaan takaisin saostusastiaan, jolloin myös jäljellä oleva sakka liukenee.

3.3.3. *Sakan liuotus*

Suodatinupokkaassa oleva sakka liuotetaan lisäämällä kuumaa ammoniumtartraattiliuosta (noin 80 °C, 353 K) (3.2.8) kolme kertaa 10 ml:n erissä. Kunkin erän annetaan olla upokkaassa muutama minuutti ennen kuin se imetään suodattimen läpi pulloon.

Suodatinpullon sisältö kaadetaan saostuksessa käytettyyn dekantterilasiin. Lasin laidat huuhdotaan vielä 20 ml:lla tartraattiliuosta lopun sakan liuottamiseksi.

Upokas, adapteri ja suodatinpullo pestään huolellisesti 150—200 ml:lla vettä ja huuhteluvesi kaadetaan saostusastiaan.

3.3.4. *Titraus*

Liuosta sekoitetaan magneettisekoittajalla (3.2.16), lisätään pari tippaa bromokresolipurppuraa (3.2.5) ja lisätään laimeaa ammoniakiliuosta (3.2.9), kunnes väri muuttuu violetiksi (liuos on heikosti hapan huuhtomiseen käytetyn etikkahapon jäänteistä).

Sitten lisätään 10 ml standardiasetaattipuskuria (3.2.10), elektrodit upotetaan liuokseen ja titrataan potentiometrisesti standardi ”karbaattiliuksella” (3.2.11). Byretin kärjen täytyy olla upottuna liuokseen.

Titrausnopeus ei saa olla suurempi kuin 2 ml/min.

Loppupiste on potentiaalikuvaajan kahden osan tangenttien leikkauspiste. Joskus voidaan havaita potentiaalikuvaajan taitekohdan loivenevan; tämä voidaan korjata puhdistamalla platinaelektrodi huolellisesti (kiillottamalla hiomapaperilla).

3.3.5. *Sokeakokeet*

Sokeakokeet suoritetaan samalla tavalla käyttäen 5 ml metanolia ja 40 ml vettä kohdassa 3.3.2 annettujen ohjeiden mukaisesti. Sokeamäärityksen titraukseen ei saisi kuluu enempää kuin 1 ml, muuten voi puhtaus olla epävarma (erityisesti raskasmetallien osalta), ja ne (3.2.3—3.2.7—3.2.8—3.2.9—3.2.10) puhtaus olla epävarma (erityisesti raskasmetallien osalta), ja ne täytyy uusita. Sokeamääritys täytyy ottaa huomioon tuloksia laskettaessa.

3.3.6. *”Karbaattiliuksen” kertoimen tarkastaminen*

Karbaattiliuksen kerroin määritetään sen käyttöpäivänä. Tätä varten titrataan 10 ml kuparisulfaattiliuosta (3.2.12) karbaattiliuksella sen jälkeen kun on lisätty 100 ml vettä ja 10 ml standardiasetaattipuskuria (3.2.10). Jos käytetty määrä on ”a” ml, kerroin f on:

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

ja kaikki titraustulokset kerrotaan tällä tekijällä.

3.4 **Tulosten laskeminen**

Kullakin ionittomalla pinta-aktiivisella aineella on oma kertoimensa, joka riippuu sen koostumuksesta, erityisesti alkeenioksidiketjun pituudesta. Ionittoman pinta-aktiivisen aineen konsentraatio ilmaistaan suhteessa standardiaineeseen, joka on nonyyliifenoli, jossa on 10 etyleenioksidiyksikköä (NP 10), ja jonka muunnoskerroin on 0,054.

Käyttäen tätä kerrointa näytteessä olevan pinta-aktiivisen aineen määrä ilmoitetaan mg:na NP 10-ekvivalenttia seuraavasti:

$(b - c) f 0,054 = \text{mg ionitonta pinta-aktiivista ainetta ilmaistuna NP 10:nä,}$

jossa

b = näytteen kuluttaman "karbaattiliuksen" määrä (ml),

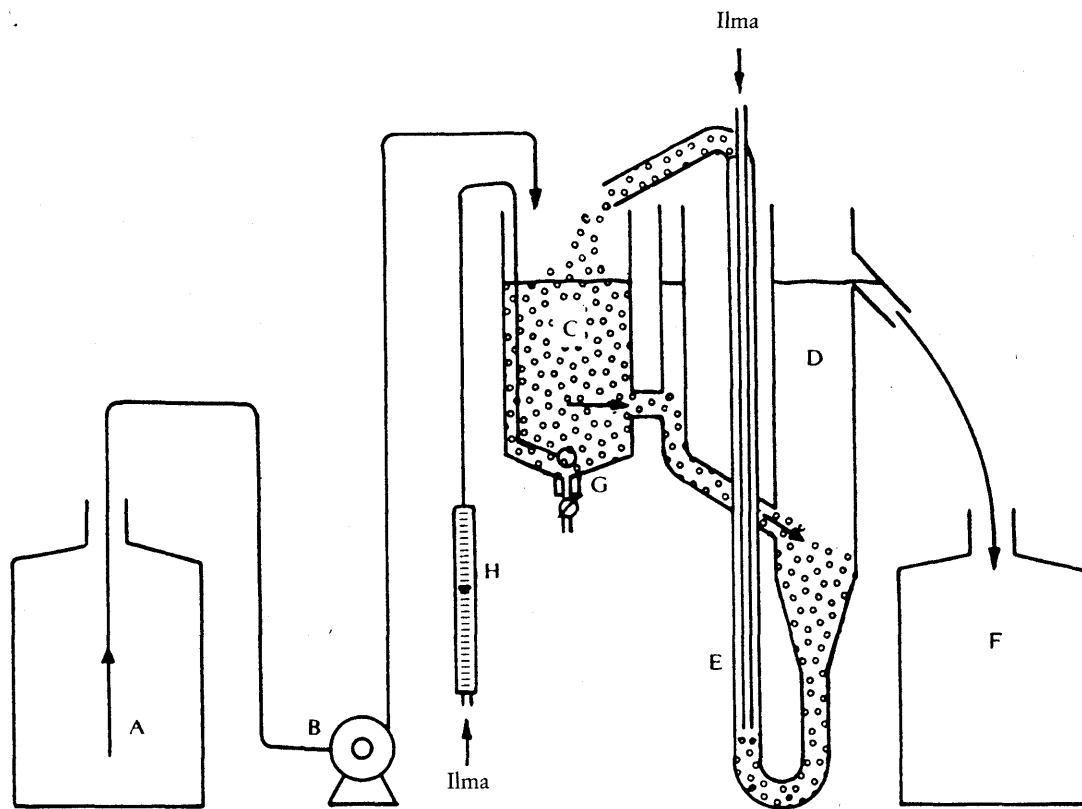
c = sokeamäärityksen kuluttaman "karbaattiliuksen" määrä (ml),

f = "karbaattiliuksen" kerroin.

3.5 Tulosten ilmoittaminen

Tulokset ilmoitetaan mg/l NP 10, 0,1 tarkkuudella.

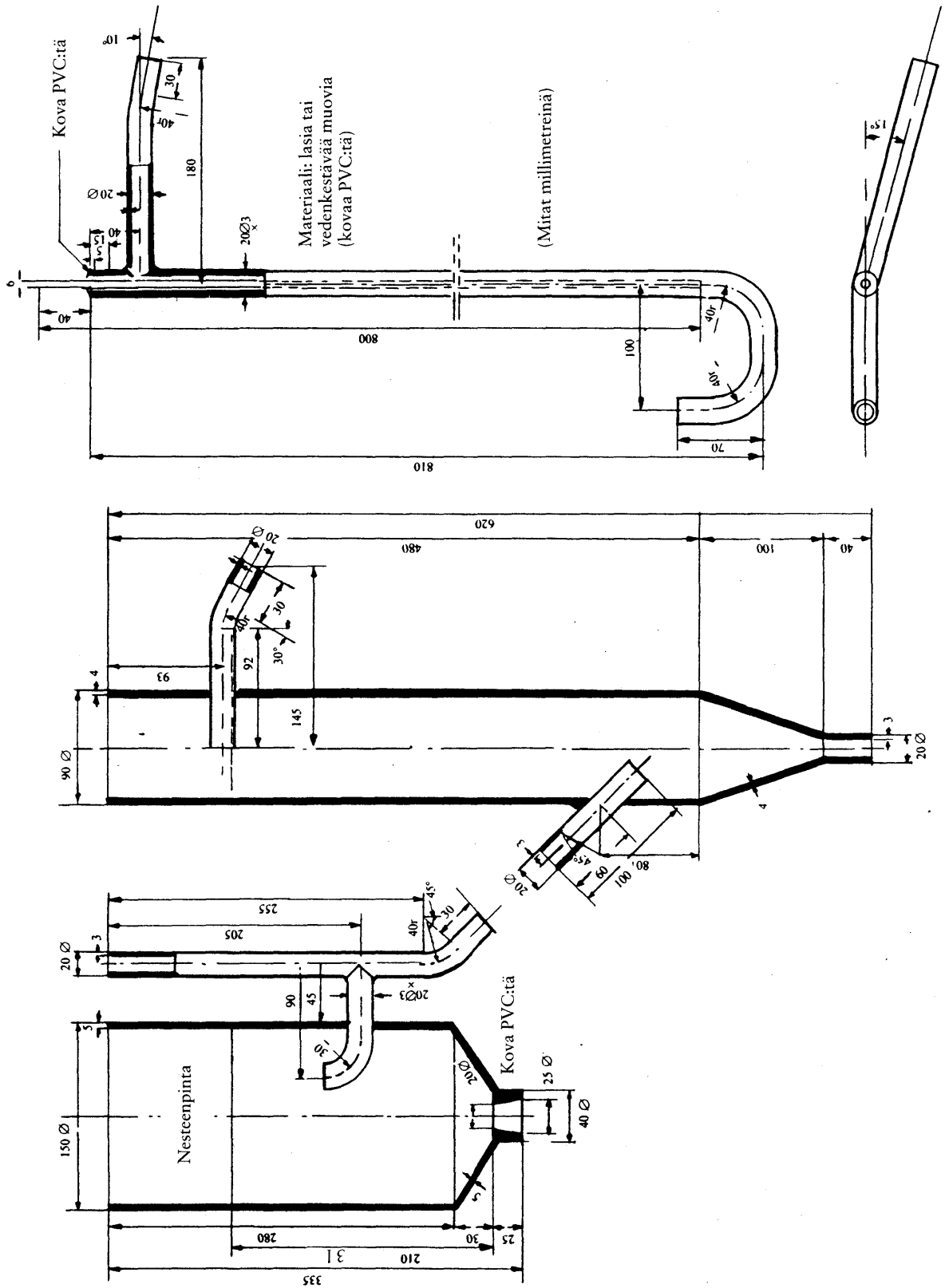
Kuva 1

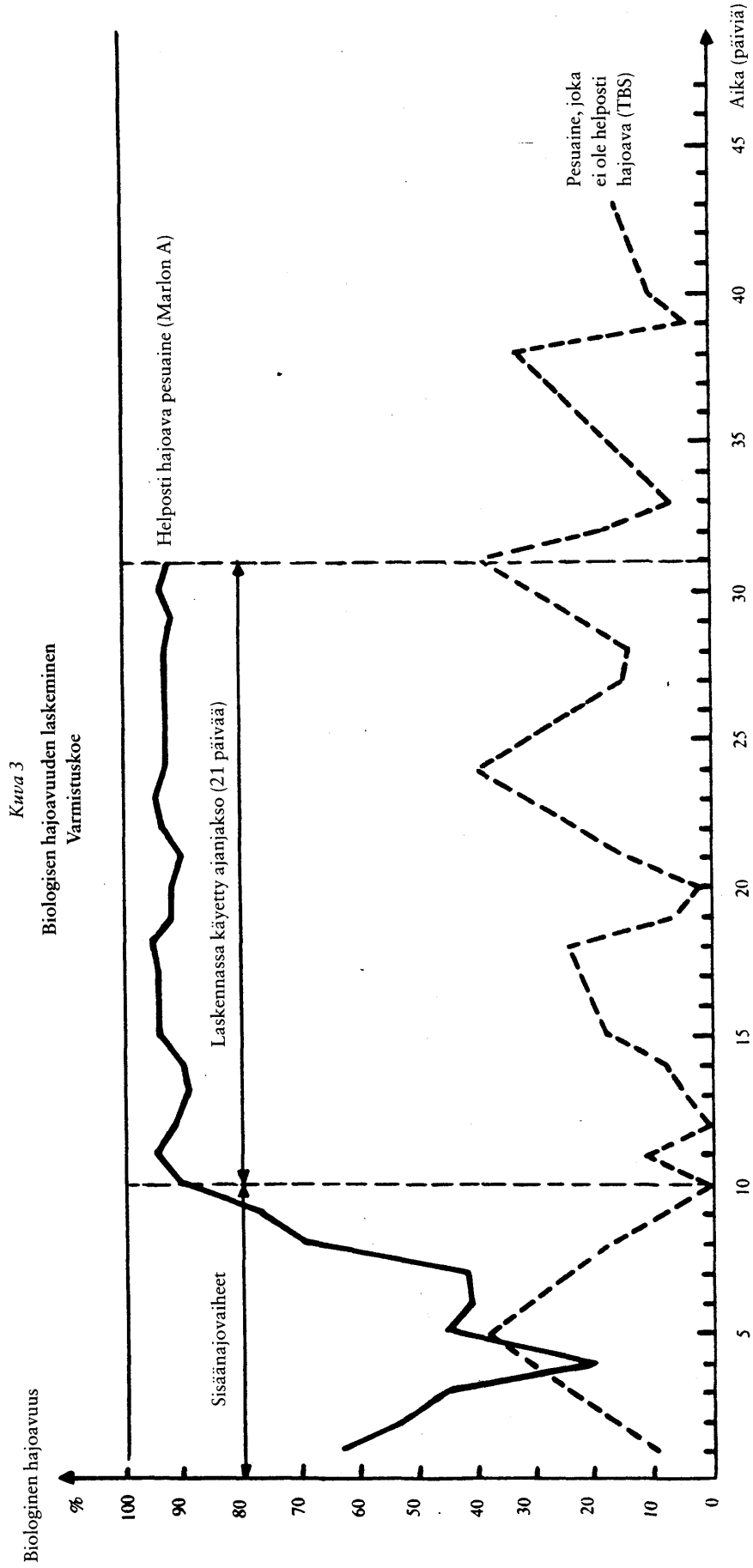


- A. Varastoastia
- B. Annostelulaite
- C. Ilmastusastia (vetoisuus kome litraa)
- D. Saostusastia

- E. Ilmapumppu
- F. Kokoamisastia
- G. Sintteri-ilmastin
- H. Ilmanvirtausmittari

Kuva 2

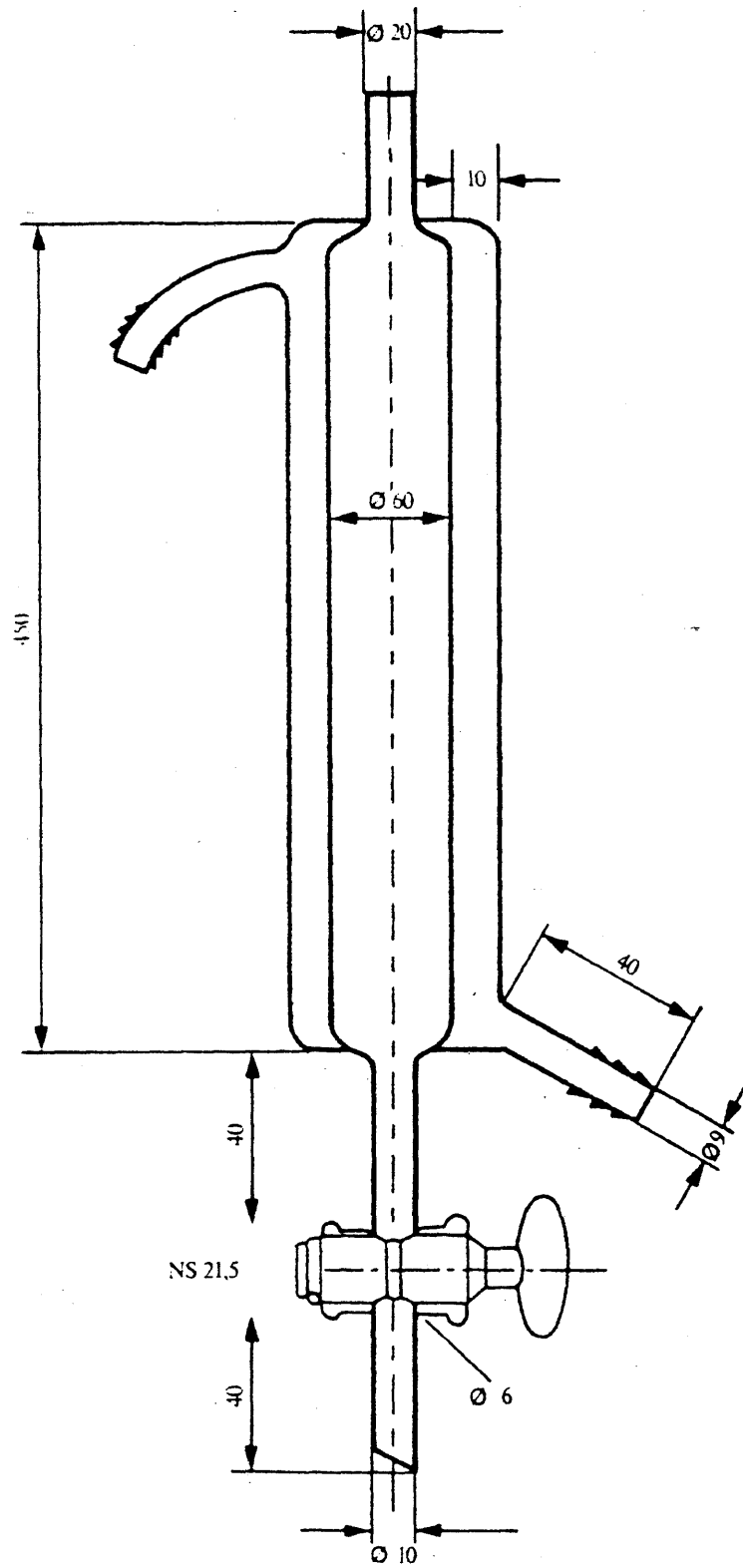




Kuva 4

Kuumennettava ioninvaihtokolonni

(Mitat millimetreinä)



Kuva 5
Kaasu-uttolaite
(Mitat millimetreinä)

