

31982L0242

1982 4 22

EUROPOS BENDRIJŲ OFICIALUSIS LEIDINYS

L 109/1

## TARYBOS DIREKTYVA

1982 m. kovo 31 d.

dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo bandymo metodais, suderinimo, iš dalies keičianti Direktyvą 73/404/EEB

(82/242/EEB)

EUROPOS BENDRIJŲ TARYBA,

anjoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo bandymo metodais, suderinimo <sup>(?)</sup> apibrėžia tokius metodus ir leistinas paklaidas, taikomas anjoninėms aktyviosioms paviršiaus medžiagoms;

atsižvelgdama į Europos ekonominės bendrijos steigimo sutartį, ypač į jos 100 straipsnį,

atsižvelgdama į Komisijos pasiūlymą <sup>(1)</sup>,

atsižvelgdama į Europos Parlamento nuomonę <sup>(2)</sup>,

kadangi tam, kad valstybės narės galėtų nustatyti nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo laipsnį, reikėtų taikyti kai kuriose valstybėse narėse jau naudojamus bandymo metodus; kadangi ginčo atveju vis dėlto biologinis skilimas privalo būti nustatomas bendroju pamatiniu metodu;

atsižvelgdama į Ekonomikos ir socialinių reikalų komiteto nuomonę <sup>(3)</sup>,

kadangi bandymo metodai, naudojami valstybėse narėse siekiant tų pačių tikslų, kai kuriais atžvilgiais skiriasi ir todėl gali kenkti tinkamam bendrosios rinkos veikimui;

kadangi 1973 m. lapkričio 22 d. Tarybos direktyvos 73/404/EEB dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su plovikliais, suderinimo <sup>(4)</sup> 4 straipsnyje numatyta priimti direktyvas, apibrėžiančias bandymo metodus, taip pat nustatyti atitinkamas leistinas paklaidas, leidžiančias nustatyti atitiktį šios direktyvos reikalavimams; kadangi 1973 m. lapkričio 22 d. Tarybos direktyva 73/405/EEB dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su

kadangi, derinant valstybių narių įstatymus, susijusius su plovikliais, reikėtų, laikantis Tarybos direktyvos 73/404/EEB 4 straipsnio, nustatyti tinkamas leistinas biologinio skilimo įvertinimo paklaidas, kad būtų išvengta bandymo metodų netikslumų, dėl kurių gali būti priimta neigiamų sprendimų, galinčių turėti reikšmingų ekonominių pasekmių; kadangi neigiami sprendimai turi būti priimami tik tuo atveju, kai pagal analizės metodo, paminėto 2 straipsnyje, rezultatus biologinis skilimas yra mažesnis nei 80 %;

<sup>(1)</sup> OL C 104, 1980 4 28, p. 112.

<sup>(2)</sup> OL C 197, 1980 8 4, p. 66.

<sup>(3)</sup> OL C 310, 1981 11 30, p. 7.

<sup>(4)</sup> OL L 347, 1973 12 17, p. 51.

<sup>(5)</sup> OL L 347, 1973 12 17, p. 53.

kadangi šiuo metu tam tikrų nejoninių mažai skylančių aktyviųjų paviršiaus medžiagų kai kuriems tikslams reikia naudoti nedidelius kiekius dėl kylančių techninių problemų bei siekiant išvengti kito nepageidaujamo poveikio žmogaus sveikatai ir aplinkai; kadangi vis dėlto reikės peržiūrėti šių mažai skylančių aktyviųjų paviršiaus medžiagų naudojamą technikos pažangos požiūriu;

kadangi, spartėjant technikos pažangai, reikia kuo greičiau patvirtinti techninius reikalavimus, apibrėžtus plovikliams taikomose direktyvose; kadangi, siekiant palengvinti priemonių, skirtų minėtiems tikslams pasiekti, įgyvendinimą, reikėtų nustatyti valstybių narių ir Komisijos glaudaus bendradarbiavimo tvarką Direktyvų dėl techninių kliūčių panaikinimo ploviklių prekybos srityje derinimo su technikos pažanga komitete,

PRIĖMĖ ŠIĄ DIREKTYVĄ:

#### 1 straipsnis

Šioje direktyvoje pateikiami nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų, kurių yra Direktyvos 73/404/EEB 1 straipsnyje apibrėžtuose plovikliuose, biologinio skilimo bandymo metodai.

#### 2 straipsnis

Pagal Direktyvos 73/404/EEB 4 straipsnį valstybės narės turi drausti pateikti į rinką ir jų teritorijoje naudoti ploviklius, jei juose esančių nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo laipsnis yra mažesnis kaip 80 %, kai šis laipsnis yra nustatomas atlikus vieną analizę vienu iš išvardytų metodų:

— OECD metodu, paskelbtu 1976 m. birželio 11 d. OECD techninėje ataskaitoje „Siūlomas aktyviųjų paviršiaus medžiagų, esančių sintetiniuose plovikliuose, biologinio skilimo bandymo metodas“,

– Vokietijoje naudojamu metodu, nustatytu 1977 m. sausio 30 d. „Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln“, paskelbtu leidinyje *Bundesgesetzblatt* (1977 m., I dalis, p. 244), kaip nustatyta šį reglamentą iš dalies pakeičiančiame 1980 m. birželio 18 d. reglamente, paskelbtame leidinyje *Bundesgesetzblatt* (1980 m., I dalis, p. 706),

— Prancūzijoje naudojamu metodu, patvirtintu 1977 m. gruodžio 28 d. dekretu, paskelbtu 1978 m. sausio 18 d. *Journal officiel de la République française*, ir 1974 m. kovo mėn. eksperimentiniu standartu T 73-270, paskelbtu Prancūzijos standartizacijos organizacijos (AFNOR),

— Jungtinėje Karalystėje naudojamu metodu, vadinamu „aktyvo indo bandymu“ (*Porous Pot Test*), aprašytu Vandens tyrimo centro techninėje ataskaitoje Nr. 70/1978.

#### 3 straipsnis

Direktyvos 73/404/EEB 5 straipsnio 2 dalyje išdėstyta tvarka laboratorijos nuomonė apie nejonines aktyviasias paviršiaus medžiagas pateikiama remiantis pamatiniu metodu (patvirtinamuoju tyrimu), aprašytu šios direktyvos priede.

#### 4 straipsnis

Pakeitimai, kurių reikia šiam priedui suderinti su technikos pažanga, priimami Direktyvos 73/404/EEB 7b straipsnyje nustatyta tvarka.

#### 5 straipsnis

Direktyva 73/404/EEB papildoma šiais straipsniais:

#### „2a straipsnis

1. Iki 1986 m. kovo 31 d.:

a) valstybės narės gali netaikyti 2 straipsnio 1 dalies reikalavimų šiems produktams: mažai putojantiems alkenų grupės oksidams, kurie naudojami kaip alkoholių, alkilfenolių, glikolių, poliolių, riebalų rūgščių, amidų ar aminų priedai indų plovimui skirtuose preparatuose;

b) 2 straipsnio 1 dalies reikalavimai netaikomi šarmui atspariems, terminiu būdu blokuotiems alkil ir alkil-aril poliglikolių esteriams ir įvairių tipų medžiagoms, nurodytoms a punkte, naudojamoms gaminant valiklius maisto, gėrimų ir metalų apdirbimo pramonei.

2. 1 dalis taikoma pirmiau išvardytoms nejoninėms aktyviosioms paviršiaus medžiagoms, patekusioms į rinką po 1983 m. rugsėjo 30 d., tik tada, kai jų biologinio skilimo laipsnis yra didesnis nei rinkoje esančių ir tam pačiam tikslui naudojamų medžiagų.

3. Naudojamos normaliomis sąlygomis, nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos, kurioms taikomos šio straipsnio 1 ir 2 dalyse nurodytos laikinosios išimtys, turi nekenkti žmogaus arba gyvūnų sveikatai.

#### 7a straipsnis

1. Įsteigiamas šios direktyvos derinimo su mokslo ir technikos pažanga komitetas (toliau – komitetas), jį sudaro valstybių narių atstovai, pirmininkauja Komisijos atstovas.

2. Komitetas priima savo darbo tvarkos taisykles.

#### 7b straipsnis

1. Tais atvejais, kai reikia laikytis šiame straipsnyje nustatytos tvarkos, klausimą komitetui svarstyti perduoda jo pirmininkas savo iniciatyva arba valstybės narės atstovo prašymu.

2. Komisijos atstovas komitetui pateikia numatomų priemonių projektą. Komitetas savo nuomonę dėl projekto pareiškia per tokį laiką, kurį nustato pirmininkas, atsižvelgdamas į klausimo skubumą. Nuomonė patvirtinama kvalifikuota balsų dauguma valstybių narių balsus paskirstant taip, kaip nustatyta Sutarties 148 straipsnio 2 dalyje.

Pirmininkas nebalsuoja.

3. a) Komisija patvirtina pasiūlytas priemones, jeigu jos atitinka komiteto nuomonę.

b) Tais atvejais, kai pasiūlytos priemonės neatitinka komiteto nuomonės arba nuomonė nepareiškiamą, Komisija nedelsdama pateikia Tarybai pasiūlymą dėl numatomų priemonių. Taryba priima sprendimą nustatytąja balsų dauguma.

c) Jeigu, gavusi pasiūlymą, Taryba per tris mėnesius nepriima jokio sprendimo, Komisija patvirtina pasiūlytas priemones.

#### 7c straipsnis

1. 7b straipsnyje nustatyta tvarka:

— nuorodos į 4 straipsnyje minimose direktyvose pateiktus bandymo metodus prireikus yra peržiūrimos arba papildomos kitomis nuorodomis į kitose valstybėse priimtus bandymo metodus,

— pamatiniai metodai (patvirtinantys tyrimai), pateikti 4 straipsnyje nurodytų direktyvų prieduose, modifikuojami, siekiant juos suderinti su technikos pažanga.

2. Šis derinimas neturi daryti neigiamo poveikio aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo reikalavimams, kurie jau yra nustatyti 4 straipsnyje.“

#### 6 straipsnis

1. Valstybės narės priima nuostatas, kurios, įsigaliojusios per 18 mėnesių nuo pranešimo apie šią direktyvą, ją įgyvendina, ir apie tai praneša Komisijai.

2. Valstybės narės pateikia Komisijai šios direktyvos taikymo srityje priimtų nacionalinės teisės aktų nuostatų tekstus.

#### 7 straipsnis

Ši direktyva skirta valstybėms narėms.

Priimta Briuselyje, 1982 m. kovo 31 d.

Tarybos vardu

Pirmininkas

P. de KEERSMAEKER

## PRIEDAS

## NEJONINIŲ AKTYVIŲJŲ PAVIRŠIAUS MEDŽIAGŲ BIOLOGINIO SKILIMO NUSTATYMAS

## Pamatinis metodas (patvirtinantis tyrimas)

## I SKYRIUS

## 1.1. Apibrėžimas

Šioje direktyvoje nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos yra medžiagos, kurios išskiriamos praleidžiant produktą pro katjonitą ir anijonitą ir paverčiamos su bismuto reagentu reaguojančia medžiaga 3 skyriuje aprašytu analizės būdu (BiAS).

## 1.2. Tyrimui būtina įranga

Nustatant nejoninės APM biologinį skilimą, naudojamas įrenginys su aktyvuotu dumbly, kurio schema pavaizduota 1 paveiksle, o smulkiau – 2 paveiksle. Įrenginį sudaro rinktuvas A, į kurį supilamos paruoštos modelinės nuotekos, dozavimo siurblys B, aerotankas C, nusodintuvas D, oro kompresorius E aktyvuoto dumblo recirkuliacijai ir rinktuvas F, kuriame surenkamos apdorotos nuotekos.

Rinktuvai A ir F turi būti stikliniai arba iš tinkamo plastiko. Kiekvieno jų talpa ne mažesnė kaip 24 l. Siurblys B turi nuolat tiekti modelines nuotekas į aerotanką C, kurio naudingasis tūris turi būti ne mažesnis kaip 3 l. Oras į aerotanką pučiamas per akyto stiklo antgalį G, kuris įrengiamas aerotanko C kūginės dalies viršuje. Barbotuojamo oro kiekis aeratoriuje matuojamas debitmačiu H.

## 1.3. Modelinės nuotekos

Modelinės nuotekos ruošiamos kiekvieną dieną prieš tyrimą. Kiekviename litre vandentiekio vandens ištirpinama:

- 160 mg peptono,
- 110 mg mėsos sultinio,
- 30 mg karbamido  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,
- 7 mg natrio chlorido NaCl,
- 4 mg kalcio chlorido  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2 mg magnio sulfato  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,
- 28 mg kalio hidrofosfato  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

ir  $10 \pm 1$  mg BiAS.

BiAS išskiriamas iš tiriamo produkto 2 skyriuje aprašytu metodu. Modelinės nuotekos kiekvieną dieną ruošiamos šviežios.

## 1.4. Bandinių ruošimas

1.4.1. Grynosios aktyviosios paviršiaus medžiagos tiriamos neapdorotos. Modelinėms nuotekoms (1.3) ruošti turi būti nustatytas BiAS kiekis.

1.4.2. Kai tiriami kompozicija (ploviklis), BiAS, MBAS ir muilas išskiriami ekstrahuojant alkoholiu (žr. 2 skyrių). Ruošiant modelines nuotekas turi būti žinoma, koks kiekis BiAS yra ekstrakto.

## 1.5. Tyrimo eiga

Iš pradžių aerotankas C ir nusodintuvas D pripildomi paruoštų modeliųjų nuotekų. Nusodintuvas D turi būti įrengtas tokia aukštyje, kad aerotanke C būtų 3 l mišinio. Procesui sužadinti ten pat įpilama 3 ml geros kokybės nuotekų, ką tik paimtų iš buitinių nuotekų valymo įrenginio. Jos nuo paėmimo iki naudojimo turi būti laikomos aerobinėmis sąlygomis. Paleidžiamas oro kompresorius E, dozavimo siurblys B ir įjungiamas aeravimo sistema. Modelinės nuotekos į aerotanką turi tekėti 1 l/val. greičiu. Tai užtikrina vidutinę 3 valandų nuotekų aeravimo trukmę.

Aeravimo intensyvumas turi būti toks, kad visos kietosios dalelės aerotanke C būtų pakibusios skystyje (suspenduotos), o ištirpusio deguonies kiekis būtų ne mažesnis kaip 2 mg/l. Neleidžiama susidaryti putoms. Tuo tikslu naudojami putojimą mažinantys preparatai, jie neturi slopinti (inhibuoti) aktyvuoto dumblo ir juose negali būti BiAS. Oras turi būti pučiamas taip, kad aerotanke C būtų nuolatinė ir tolygi iš nusodintuvo patenkančio mišinio recirkuliacija. Dumblas, susikaupiantis aerotanko viršuje, nusodintuvo D apačioje ir visoje cirkuliacijos sistemoje turi būti bent kartą per parą nuvalomos šepetiu ar kitu tinkamu būdu ir grąžinamas į sistemą. Jei dumblas nenusėda, nusodinimą galima paskatinti įpilant 2 ml 5 % geležies (III) chlorido tirpalo. Jei to nepakanka, įpilama dar.

Apdorotos nuotekos iš nusodintuvo D per 24 valandas sukaupiamos rinktuve F. Jas sumaišius, paimamas bandinys, o rinktuvas po to turi būti kruopščiai išplaunamas.

#### 1.6. **Proceso kontrolė**

BiAS kiekis (mg/l) paruoštose modelinėse nuotekose nustatomas prieš pat darbo pradžią.

BiAS kiekis (mg/l) per 24 valandas rinktuve F sukauptose nuotekose nustatomas tuo pačiu analizės metodu iš karto paėmus bandinį. Jei tai neįmanoma, bandiniai konservuojami, geriausiai – užšaldomi. Koncentracija turi būti nustatoma 0,1 mg/l BiAS tikslumu.

Proceso reikiamai eigai patikrinti ne rečiau kaip du kartus per savaitę modelinėse nuotekose, esančiose rinktuvuose F ir A, nustatomas cheminis deguonies poreikis (COD) arba ištirpusios organinės anglies kiekis (DOC), analizei imamas per stiklo filtrą nufiltruotų nuotekų mėginys.

COD arba DOC mažėjimas turi stabilizuotis, kai nusistovi kasdieninis biologinio skilimo procesas, t. y. 3 paveiksle pavaizduoto pradinio laikotarpio pabaigoje.

Aerotanke esančiame aktyvuotame dumble sausųjų mineralinių medžiagų kiekis (g/l) turi būti nustatomas du kartus per savaitę. Jei jis didesnis kaip 2,5 g/l, aktyvuoto dumblo perteklius turi būti pašalintas.

Biologinio skilimo bandymas atliekamas kambario temperatūroje. Ji turi būti pastovi ir palaikoma 292–297 K (19–24 °C).

#### 1.7. **Biologinio skilimo apskaičiavimas**

Biologiškai suskilusios per parą BiAS dalis procentais apskaičiuojama nustačius BiAS kiekį (mg/l) pradinėse (paruoštose) modelinėse nuotekose ir vėliau surinktuve F sukauptose nuotekose.

Taip gautos vertės turi būti pavaizduotos grafiškai, kaip parodyta 3 paveiksle.

BiAS biologinis skilimas apskaičiuojamas imant aritmetinį vidurkį verčių, gautų per 21 dieną, pasibaigus pradiniam laikotarpiui, per kurį įrenginiui veikiant be sutrikimų, biologinio skilimo procesas tampa pastovus. Bet koku atveju pradinio laikotarpio trukmė neturi viršyti šešių savaičių.

Kasdieninės biologinio skilimo vertės apskaičiuojamos 0,1 % tikslumu, tačiau galutinis rezultatas pateikiamas sveiko skaičiaus tikslumu.

Kai kuriais atvejais bandiniai gali būti imami rečiau, tačiau vidurkiui apskaičiuoti turi būti imami pradiniam laikotarpiui pasibaigus gauti rezultatai ne mažiau kaip 14 kasdieninių tyrimų, tolygiai paskirstytų per 21 dieną.

## 2 SKYRIUS

## PRADINIS ANALIZUOJAMŲ PRODUKTŲ PARUOŠIMAS

2.1. **Ižanginės pastabos**2.1.1. *Bandinių paruošimas*

Nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos ir plovikliai prieš biologinio skilimo nustatymą patvirtinančiuoju tyrimu paruošiami taip:

Produktai	Paruošimas
Nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos	Bandomos be paruošimo
Plovikliai	Ekstrahavimas alkoholiu, po to nejoninių APM atskyrimas praleidžiant per jonitus

Ekstrahavimo alkoholiu tikslas – pašalinti iš ploviklio netirpius ir neorganinius komponentus, kurie gali trukdyti atlikti biologinio skilimo bandymą.

2.1.2. *Jonų mainų procesas*

Nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo tiksliai rezultatui gauti būtina jas atskirti nuo muilo bei nuo katijoninių ir anijoninių APM.

Tai pasiekama pritaikius jonų mainų metodą naudojant labai aktyvą anijoninę dervą ir atitinkamus tirpiklius komponentų frakciniam išskyrimui. Muilas, anijoninės bei nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos atskiriamos vienu veiksmu.

2.1.3. *Analizinė kontrolė*

Anijoninių ir nejoninių APM kiekis sintetiniame ploviklyje jį homogenizavus nustatomas MBAS ir BiAS nustatymo metodais. Atitinkamu analizės metodu nustatomas muilo kiekis ploviklyje.

Šie duomenys reikalingi ploviklio bandinio, būtino biologiniam skilimui nustatyti, kiekiui apskaičiuoti.

Nebūtina išekstrahuoti iš ploviklio kuo didesnį nejoninių APM kiekį, kadangi jų išekstrahuojama ne mažiau kaip 80 %, o dažniausiai 90 % ir daugiau.

2.2. **Tyrimo esmė**

Iš vienalyčio bandinio (miltelių, pastos, skysto koncentrato) ekstrahuojant etanoliu gaunamas APM, muilo ir kitų alkoholyje tirpių komponentų ekstraktas.

Etanolinis ekstraktas garinamas, kol gaunama sausa medžiaga, kuri ištirpinama izopropanolio ir vandens mišinyje. Toks tirpalas 323 K (50 °C) temperatūroje praleidžiamas per mišrų jonų mainų įrenginį, sudarytą iš stipriai rūgštinio katijonito ir labai aktyvo anijonito. Nurodytos aukštos temperatūros reikia todėl, kad rūgštinėje terpėje pasigaminusios riebalų rūgštys nesudarytų nuosėdų.

Nejoninės APM išskiriamos išgarinus tirpiklį.

Katijoninės APM, galinčios trukdyti biologinio skilimo bandymui ir analizei, atskiriamos katijonito kolonėlėje, įrengtoje virš anijonito kolonėlės.

2.3. **Reagentai, įrenginiai**

## 2.3.1. Dejonizuotas vanduo.

2.3.2. Etanolis 95 % (v/v) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

(leistini denatūrantai: metiletilketonas, metanolis).

- 2.3.3. Izopropanolio ir vandens mišinys (50/50 v/v):
- 50 dalių izopropanolio ( $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$ ),
- 50 dalių vandens (2.3.1).
- 2.3.4. Amonio hidrokarbonato tirpalas (60/40 v/v):
- 0,3 molio (gramolio)  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ištirpinama 1 000 ml izopropanolio ir vandens mišinio, sudaryto iš 60 dalių izopropanolio ir 40 dalių vandens (2.3.1).
- 2.3.5. Katijonitas (KAT), stipriai rūgštinis, atsparus alkoholiui (akytumas 50–100 mešų).
- 2.3.6. Anijonitas (AAT), labai akytas, Merck Lewatit MP 7080 (70–150 mešų) arba ekvivalentas.
- 2.3.7. Druskos rūgštis, 10 % HCl w/w.
- 2.3.8. 2 000 ml talpos kolba apvaliu dugnu su kūgine šlifauta įmova ir grįžtamoju kondensatoriumi.
- 2.3.9. 90 mm skersmens filtravimo piltuvas su popieriniais filtrais.
- 2.3.10. 2 000 ml talpos filtravimo kolba.
- 2.3.11. Mainų kolonėlės su apšildymo gaubtu ir čiaupu: vidinis skersmuo – 60 mm ir aukštis – 450 mm (4 paveikslas).
- 2.3.12. Vandens vonia.
- 2.3.13. Vakuuminė džiovavimo spinta.
- 2.3.14. Termostatas.
- 2.3.15. Rotorinis garintuvas.

#### 2.4. Nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų ekstrahavimas ir atskyrimas

##### 2.4.1. Ekstrakto gavimas

Aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo laipsniui nustatyti reikia apie 25 g BiAS.

Paprastai ekstrahuojamo produkto neturi būti daugiau kaip 2 000 g. Kai reikia gauti didesnę kiekį medžiagos tolesniems tyrimams, ekstrahuojama du ar daugiau kartų. Patirtis parodė, kad geriau ekstrahuoti mažesniais kiekiais kelis kartus negu iš karto didelį produkto kiekį.

##### 2.4.2. Tirpių medžiagų atskyrimas alkoholyje

Į kolbą su 1 250 ml etanolio įpilama 250 g tiriamo sintetinio ploviklio. Mišinys užvirinamas ir, prijungus grįžtamąjį kondensatorių, maišant virinamas vieną valandą. Po to karštas alkoholinis tirpalas nufiltruojamas greitai nusiurbiant per didelio aktytumo filtravimo piltuvą, pašildytą iki 323 K (50 °C) temperatūros. Kolba ir filtravimo piltuvas praplaunami maždaug 200 ml šilto etanolio. Filtratas ir kolbai bei piltuvui praplauti naudotas etanolis supilami į filtravimo kolbą.

Kai tiriama produktai yra pastos ar skysčiai ir laikoma, kad bandinyje anjoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų gali būti ne daugiau kaip 25 g, o muilo – ne daugiau kaip 35 g, pasvertas bandinys džiovinamas, kol gaunama sausa medžiaga, kuri po to sumaišoma su 500 ml etanolio. Ekstrahavimas toliau atliekamas jau aprašytu būdu.

Kai tiriama mažo piltinio tankio (<300 g/l) milteliai, etanolio kiekį rekomenduojama padidinti iki santykio 20:1.

Etanolio filtratas garinamas, kol gaunama sausa medžiaga. Tam tikslui geriausiai tinka rotorinis garintuvas. Jei medžiagos reikia išekstrahuoti daugiau, operacija pakartojama. Po to sausa medžiaga ištirpinama 5 000 ml izopropanolio ir vandens mišinyje.

#### 2.4.3. Jonų mainų kolonėlių paruošimas

##### Katijonų mainų kolonėlė

Į 3 000 ml talpos cheminę stiklinę suberiama 600 ml katijonitinės (2.3.5) dervos ir užpilama 2 000 ml druskos rūgšties (2.3.7). Laikoma, kartais pamaisant, ne mažiau kaip 2 val. Rūgštis nupilama, o derva sumaišoma su dejonizuotu vandeniu, supilama į kolonėlę (2.3.11), kurioje turi būti įdėtas stiklo vatos kamštelis. Derva kolonėlėje plaunama dejonizuotu vandeniu 10–30 ml/min. greičiu tol, kol plovimo vandenyje nelieka chloridų. Po to dar 10–30 ml/min. greičiu plaunama izopropanolio ir vandens mišiniu (2.3.3). Mainų kolonėlė jau paruošta darbui.

##### Anijonų mainų kolonėlė

Į 3 000 ml talpos cheminę stiklinę suberiama 600 ml anijonitinės dervos (2.3.6) ir užpilama 2 000 ml dejonizuoto vandens. Anijonitas paliekamas brinkti ne mažiau kaip 2 val. Nupylus vandens perteklių, derva kartu su likusiu dejonizuotu vandeniu supilama į kolonėlę, kurioje dervai sulaukyti turi būti įdėtas stiklo vatos kamštelis.

Kolonėlė po to plaunama 0,3 mol/l koncentracijos amonio hidrokarbonato tirpalu (2.3.4), kol plovimui naudojamame tirpale nelieka chloridų. Tam sunaudojama apie 5 000 ml tirpalo. Vėliau praplaunama 2 000 ml dejonizuoto vandens ir pagaliau 10–30 ml/min. greičiu – 2 000 ml izopropanolio ir vandens mišinio. Mainų kolonėlė jau paruošta darbui.

#### 2.4.4. Jonų mainų procesas

Kolonėlės sustatomos taip, kad katijonitas būtų virš kolonėlės su anijonitu. Kolonėlėse termostatu palaikoma 323 K (50°C) temperatūra. Imama 5 000 ml tirpalo, gauto pagal 2.4.2, pašildoma iki 333 K (60°C) ir 20 ml/min. greičiu praleidžiama per kolonėles. Po to kolonėlės praplaunamos 100 ml karšto izopropanolio ir vandens mišinio (2.3.3).

Tada abu tirpalai (praleistasis per kolonėles ir naudotas kolonėlėms praplauti) sumaišomi ir rotoriniu garintuvu garinama, kol gaunama sausa medžiaga. Likutį sudaro BiAS. Įpilama iki nustatyto tūrio dejonizuoto vandens ir vandeninėje dalyje nustatomas BiAS kiekis, kaip aprašyta 3.3 skyriuje. Tirpalas naudojamas kaip pagrindinis nejoninių APM tirpalas biologiniam skilimui nustatyti. Tirpalas turi būti laikomas žemesnėje kaip 278 (5°C) temperatūroje.

#### 2.4.5. Jonitinių dervų regeneravimas

Naudotas katijonitas išmetamas.

Anijonitas regeneruojamas leidžiant per kolonėlę 5 000–6 000 ml amonio hidrokarbonato tirpalo (2.3.4) 10 ml/min. greičiu, kol tirpale nebelieka anijoninių APM (tikrinama su metileno mėlynuoju). Po to anijonitas dar praplaunamas 2 000 ml izopropanolio ir vandens mišinio (2.3.3). Taip apdorotą anijonitą vėl galima naudoti.

### III SKYRIUS

## NEJONINIŲ AKTYVIŲJŲ PAVIRŠIAUS MEDŽIAGŲ NUSTATYMAS BIOLOGINIO SKILIMO TYRIMO METU

### 3.1. Metodo esmė

Aktyviosios paviršiaus medžiagos sukonzentruojamos ir išskiriamos dujinio ekstrahavimo būdu. Pradiniame bandinyje nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų turi būti 250–800 µg.

Išekstrahuotos aktyviosios paviršiaus medžiagos tirpinamos etilacetate.

Jos garinamos, kol gaunama sausa medžiaga, ir vėliau nusodinamos iš vandeninio tirpalo naudojant modifikuotą Dragendorfo reagentą ( $\text{KBiJ}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{ledinė acto rūgštis}$ ).



Gautos nuosėdos filtruojamos, plaunamos ledine acto rūgštimi ir tirpinamos amonio tartrato tirpale. Tirpale esantis bismutas potenciometriškai titruojamas pirolidinditiokarbamato tirpalu (palaikant terpės pH 4–5) naudojant šviesios platinos indikatorių elektrodą ir kalomelio arba sidabro – sidabro chlorido etaloninį elektrodą.

Šis metodas taikomas nejoninėms aktyviosioms paviršiaus medžiagoms, turinčioms 6–30 alkilenų oksidų grupių.

Gauti titravimo rezultatai dauginami iš empirinio koeficiento 54, kad būtų galima juos sulyginti su etalonine nejonine APM – nonilfenoliu su 10 molių etilenoksido (NP 10 ekvivalentas).

### 3.2. Reagentai ir įrenginiai

Reagentai turi būti paruošti dejonizuotame vandenyje.

3.2.1. Švarus, ką tik distiliuotas etilacetatas.

3.2.2. Natrio hidrokarbonatas ( $\text{NaHCO}_3$ ), analiziškai grynas.

3.2.3. Praskiesta druskos rūgštis (20 ml koncentruotos HCl praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1 000 ml).

3.2.4. Ką tik distiliuotas metanolis, analiziškai grynas, laikomas stiklo butelyje.

3.2.5. Bromkrezolio purpurinis indikatorius (0,1 g medžiagos ištirpinama 100 ml metanolio).

3.2.6. Nusodinantis agentas – tai mišinys, pagamintas iš dviejų tūrių tirpalo A ir vieno tūrio tirpalo B. Jis laikomas rudos spalvos butelyje. Pagamintas gali būti naudojamas vieną savaitę.

#### 3.2.6.1. Tirpalo A ruošimas

1,7 g bismuto nitrato ( $\text{BiONO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ), analiziškai gryno, ištirpinama 20 ml ledinės acto rūgšties ir iki 100 ml pripilama vandens. Po to 65 g kalio jodido, analiziškai gryno, ištirpinama 200 ml dejonizuoto vandens. Abu paruošti tirpalai sumaišomi 1 000 ml talpos matavimo kolboje, įpilama 200 ml ledinės acto rūgšties (3.2.7) ir pripilama dejonizuoto vandens iki 1 000 ml.

#### 3.2.6.2. Tirpalo B ruošimas

290 g bario chlorido ( $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), analiziškai gryno, ištirpinama 1 000 ml dejonizuoto vandens.

3.2.7. 99–100 % koncentracijos ledinė acto rūgštis (mažesnės koncentracijos rūgštis netinka).

3.2.8. Amonio tartrato tirpalas: 12,4 g tartratinės rūgšties, analiziškai grynas, sumaišoma su 12,4 ml amoniako tirpalo ( $d = 0,910 \text{ g/ml}$ ), analiziškai gryno, ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1 000 ml (arba naudojamas ekvivalentiškas amonio tartrato, analiziškai gryno, kiekis).

3.2.9. Praskiestas amoniako tirpalas: 40 ml amoniako tirpalo ( $d = 0,910 \text{ g/ml}$ ), analiziškai gryno, praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 100 ml.

3.2.10. Standartinis acetatinis buferis: cheminėje stiklinėje 40 g kieto natrio hidroksido, analiziškai gryno, ištirpinama 500 ml dejonizuoto vandens. Tirpalui atvėsus, įpilama 120 ml ledinės acto rūgšties (2.3.7). Gautas tirpalas gerai išmaišomas, atvėsinamas ir perpilamas į 1 000 ml talpos matavimo kolbą. Praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1 000 ml.

3.2.11. Pirolidinditiokarbamato tirpalo (vadinamo „karbato tirpalu“) ruošimas: 103 mg natrio pirolidinditiokarbamato ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) ištirpinama 500 ml dejonizuoto vandens, įpilama 10 ml n-pentilo alkoholio, analiziškai gryno, ir 0,5 g  $\text{NaHCO}_3$ , analiziškai gryno, ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1 000 ml.

3.2.12. Vario sulfato tirpalo ruošimas (naudojama 3.2.11 nurodyto tirpalo kalibravimui)

Pamatinio tirpalo ruošimas

1,249 g vario sulfato ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ), analiziškai gryno, sumaišoma su 50 ml 0,5 M sieros rūgšties ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1 000 ml.

Darbinio tirpalo ruošimas

50 ml pamatinio tirpalo sumaišoma su 10 ml 0,5 M sieros rūgšties ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1 000 ml.

3.2.13. Natrio chloridas, analiziškai grynas.

- 3.2.14. Dujinio ekstrahavimo aparatas (žr. 5 paveikslą).  
Akyto disko skersmuo turi būti toks pat kaip vidinis cilindro skersmuo.
- 3.2.15. Dalijamasis 250 ml talpos piltuvas.
- 3.2.16. Magnetinė maišyklė su 25–30 mm dydžio magnetu.
- 3.2.17. Porcelianinis tiglis (G4 tipo), vidinio pagrindo skersmuo – 25 mm.
- 3.2.18. Apskritas 27 mm skersmens stiklo pluošto filtras, aktyumas 0,5–1,5 µm.
- 3.2.19. Dvi 500 ml ir 250 ml talpos filtravimo kolbos su laikikliais, turinčiais gumines tarpines.
- 3.2.20. Užrašantis potenciometras su platinos indikatoriniu elektrodu ir kalomelio arba sidabro/sidabro chlorido etaloniniu elektrodu ir automatinė 20–25 ml titravimo biurete arba analogiška neautomatinė įranga.

### 3.3. Tyrimo eiga

#### 3.3.1. Aktyviųjų paviršiaus medžiagų sukonzentravimas ir atskyrimas.

Tiriamosios medžiagos vandeninis tirpalas filtruojamas per kokybišką filtravimo popierių.

Pirmieji 100 ml filtrato išpilami. Išmatuotas nufiltruoto bandinio kiekis supilamas į etilacetatu praplautą dujinio ekstrahavimo aparatą. Bandinyje turėtų būti 250–800 µg nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų.

Medžiagų atskyrimo procesui pagerinti įdedama 100 g natrio chlorido ir 5 g natrio hidrokarbonato.

Jei bandinio tūris didesnis kaip 500 ml, nurodytos druskos suberiamos į aparatą ir ištirpinamos bandinyje praleidžiant per jį azotą arba orą.

Kai bandinio kiekis mažesnis, druskos ištirpinamos 400 ml dejonizuoto vandens ir supilamos į ekstrahavimo aparatą.

Po to į aparate esantį tirpalą iki viršutinės prietaiso žymos pripilama dejonizuoto vandens.

Galiausiai ant viršaus atsargiai dar užpilama 100 ml etilacetato.

Du trečdaliai aparato plovimo indo tūrio, esančio dujų (azoto arba oro) srauto kelyje, užpildoma etilacetatu.

Per aparatą 30–60 l/val. greičiu leidžiamos dujos. Rekomenduojama turėti dujų greičio matuoklį. Dujų srauto greitis iš pat pradžių turi būti didinamas palaipsniui ir sureguliuotas taip, kad skiriamajame dviejų fazių (etilacetato ir tirpalo) sąlyčio paviršiuje maišymasis būtų minimalus. Po 5 min. dujų leidimas nutraukiamas.

Jei šio proceso metu etilacetato fazės tūris sumažėja daugiau kaip 20 % (ištirpsta vandenyje), dujos turi būti leidžiamos pakartotinai, ypač didelį dėmesį reikia skirti dujų tekėjimo greičiui.

Etilacetato fazė perpilama į dalijamąjį piltuvą. Nusistojęs vandeninis tirpalas (jo būna keli mililitrai) vėl supilamas į aparatą. Etilacetato fazė filtruojama per sausą kokybišką popierinį filtrą. Filtratas surenkamas 250 ml talpos cheminėje stiklinėje.

Į aparatą pripilama dar 100 ml etilacetato ir vėl 5 min. per jį leidžiamas oras arba azotas. Po to etilacetato fazė perpilama į tą patį dalijamąjį piltuvą, vandeninė fazė atskiriama, o etilacetatas per tą patį filtrą nufiltruojamas. Filtratas sumaišomas su pirmuoju. Čia taip pat supilama 20 ml etilacetato, kuriuo buvo praplautas dalijamasis piltuvas ir filtras.

Etilacetatinis ekstraktas garinamas vandens vonelėje, kol gaunama sausa medžiaga. Garavimui pagreitinti virš tirpalo nestipriai pučiamas oras.

#### 3.3.2. Nusodinimas ir filtravimas

Sausa medžiaga, gauta pagal 3.3.1, ištirpinama 5 ml metanolio. Ipilama 40 ml dejonizuoto vandens ir 0,5 ml praskiestos druskos rūgšties (3.2.3). Viskas sumaišoma magnetine maišykle.

Į šį tirpalą, maišant toliau, iš matavimo cilindro įpilama 30 ml nusodinančiojo agento (3.2.6). Susidarant nuosėdoms, maišoma 10 min., po to mišinys paliekamas stovėti ne mažiau kaip 5 min.

Tada jis nufiltruojamas per Gučo tigli, kurio viduje yra stiklo pluošto filtro pertvara. Pirmą sykį filtras praplaunamas 2 ml ledinės acto rūgšties. Po to 40–50 ml ledinės acto rūgšties gerai išplaunama cheminė stiklinė, magnetas ir tigli. Prilipusias prie stiklinės ir filtro sienelių nuosėdas nebūtina stengtis nuplauti, nes jos toje pačioje stiklinėje ištirps, kai čia bus supiltas tirpalas prieš titravimą.

### 3.3.3. Nuosėdų titravimas

Nuosėdos, esančios ant filtro, ištirpinamos trimis porcijomis po 10 ml karšto (apie 80 °C, 353 K temperatūros) amonio tartrato tirpalo (3.2.8). Kiekvieną kartą, prieš nusiurbiant, tirpalo porcija turi kelias minutes pabūti filtre.

Visas nufiltruotas tirpalas supilamas į cheminę stiklinę, kurioje buvo atliekamas nusodinimas. Stiklinė praskalaujama 20 ml karšto tartrato tirpalo, kad ištirptų prilipusios ant sienelių nuosėdos.

Pagaliau 150–200 ml dejonizuoto vandens gerai išplaunamas filtravimo tigli, sujungimai ir kolba. Praplovos supilamos į cheminėje stiklinėje esantį tirpalą.

### 3.3.4. Titravimas

Cheminėje stiklinėje esantis tirpalas maišomas magnetine maišykle (3.2.16), įlašinami keli lašai bromkrezolio purpurinio indikatorius (3.2.5) ir pilamas praskiestas amoniako tirpalas (3.2.9), kol pasirodys violetinė spalva (dėl praplovimui naudotos acto rūgšties tirpalo reakcija bus silpnai rūgštinė).

Po to įpilama 10 ml standartinio acetatinio buferio (3.2.10) ir įmerkus į tirpalą elektrodus potenciometriškai titruojama „karbato tirpalu“ (3.2.11). Biuretės galiukas turi būti įmerktas į tirpalą.

Titruojama ne didesniu kaip 2 ml/min. greičiu.

Titravimo pabaigos taškas yra dviejų koordinacių ir tangentinės potenciometrinės kreivės susikirtimas. Kartais pastebima, kad tangentinė potenciometrinė kreivė išsilygina. Tai pašalinama gerai nušveitus platininį elektrodą švitrinu popieriumi.

### 3.3.5. Kontrolinis tyrimas ir titravimas

Tuo pat metu 3.3.2 aprašyta tvarka atliekamas kontrolinis bandymas naudojant 5 ml metanolio ir 40 ml dejonizuoto vandens. Kontrolinio titravimo rezultatas turi būti mažesnis kaip 1 ml. Priešingu atveju reikia patikrinti naudojamų reagentų (3.2.3, 3.2.7, 3.2.8, 3.2.9 ir 3.2.10) švarumą, ypač juose esančių sunkiųjų metalų kiekį.

### 3.3.6. „Karbato tirpalo“ koeficiento nustatymas

Šis koeficientas nustatomas kiekvieną tyrimo dieną. Tam tikslui 10 ml vario sulfato tirpalas (3.2.12), praskiedus jį 100 ml dejonizuoto vandens ir įpylus 10 ml standartinio buferio (3.2.10), titruojamas „karbato tirpalu“. Koeficientas  $f$  apskaičiuojamas pagal formulę, kurioje  $a$  yra sunaudoto „karbato tirpalo“ kiekis ml:

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

Visi titruojant gauti rezultatai dauginami iš šio koeficiento.

## 3.4. Rezultatų apskaičiavimas

Kiekviena nejoninė APM turi savo daugiklį, kuris priklauso nuo tos medžiagos sudėties, o ypač nuo alkenų oksidų grandinės ilgio. Nejoninių APM koncentracija išreiškiama per santykį su standartinė medžiaga nonilfenolu, turinčiu 10 etilenoksido grupių (NP 10 ekvivalentas), kurio daugiklis lygus 0,054.

Įvedus šį daugiklį, bandinyje esančios aktyviosios paviršiaus medžiagos kiekis išreiškiamas NP 10 ekvivalentu mg. Tokia išraiška apskaičiuojama pagal formulę:

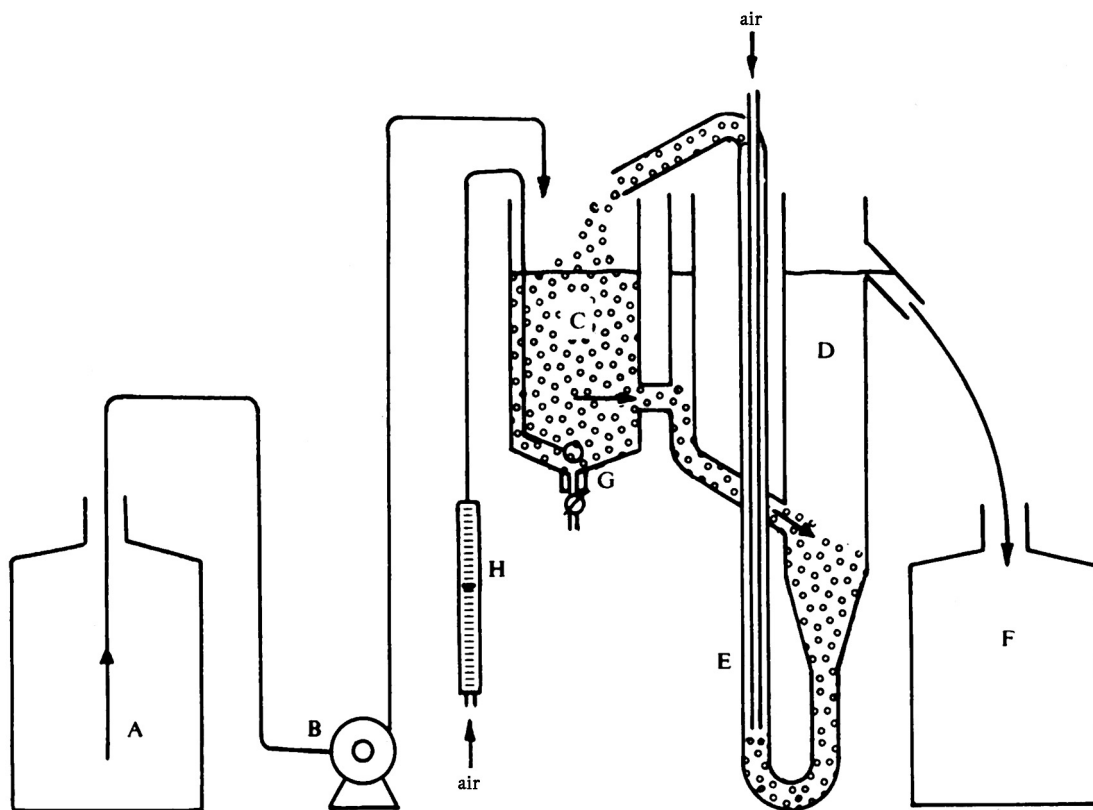
$(b-c) \times f \times 0,054 =$  nejoninės APM, išreikštos NP 10 ekvivalentu, mg;

čia: b = „karbato tirpalo“, sunaudoto bandinio titravimui, tūris ml;  
c = „karbato tirpalo“, sunaudoto kontroliniam titravimui, tūris ml;  
f = „karbato tirpalo“ koeficientas.

### 3.5. **Rezultatų išraiška**

Rezultatai 0,1 tikslumu išreiškiami NP 10 ekvivalentu mg/l.

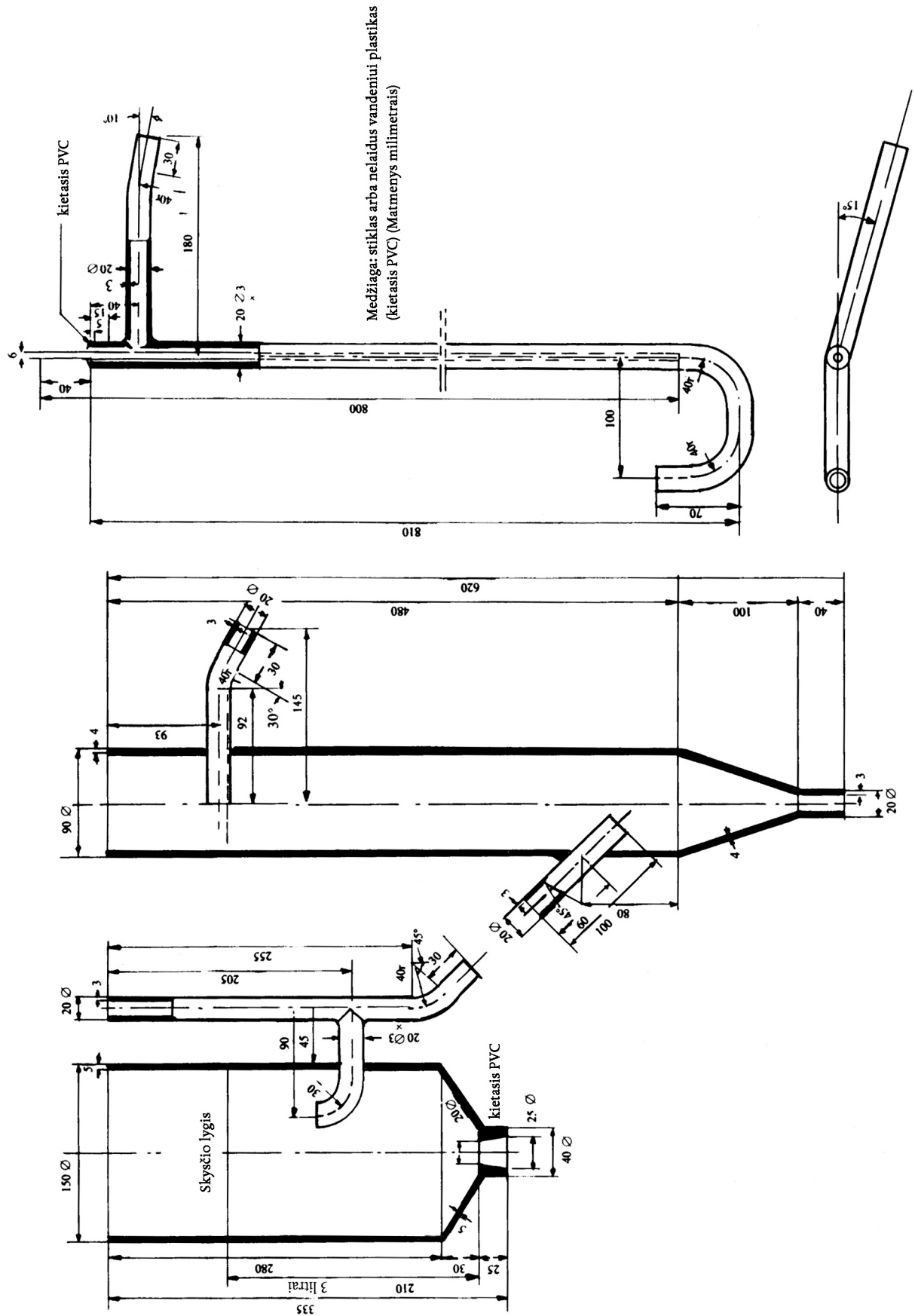
1 paveikslas



- A. Nuotekų rinktuvas
- B. Dozavimo siurblys
- C. Aeravimo tankas (3 l talpa)
- D. Nusodintuvas

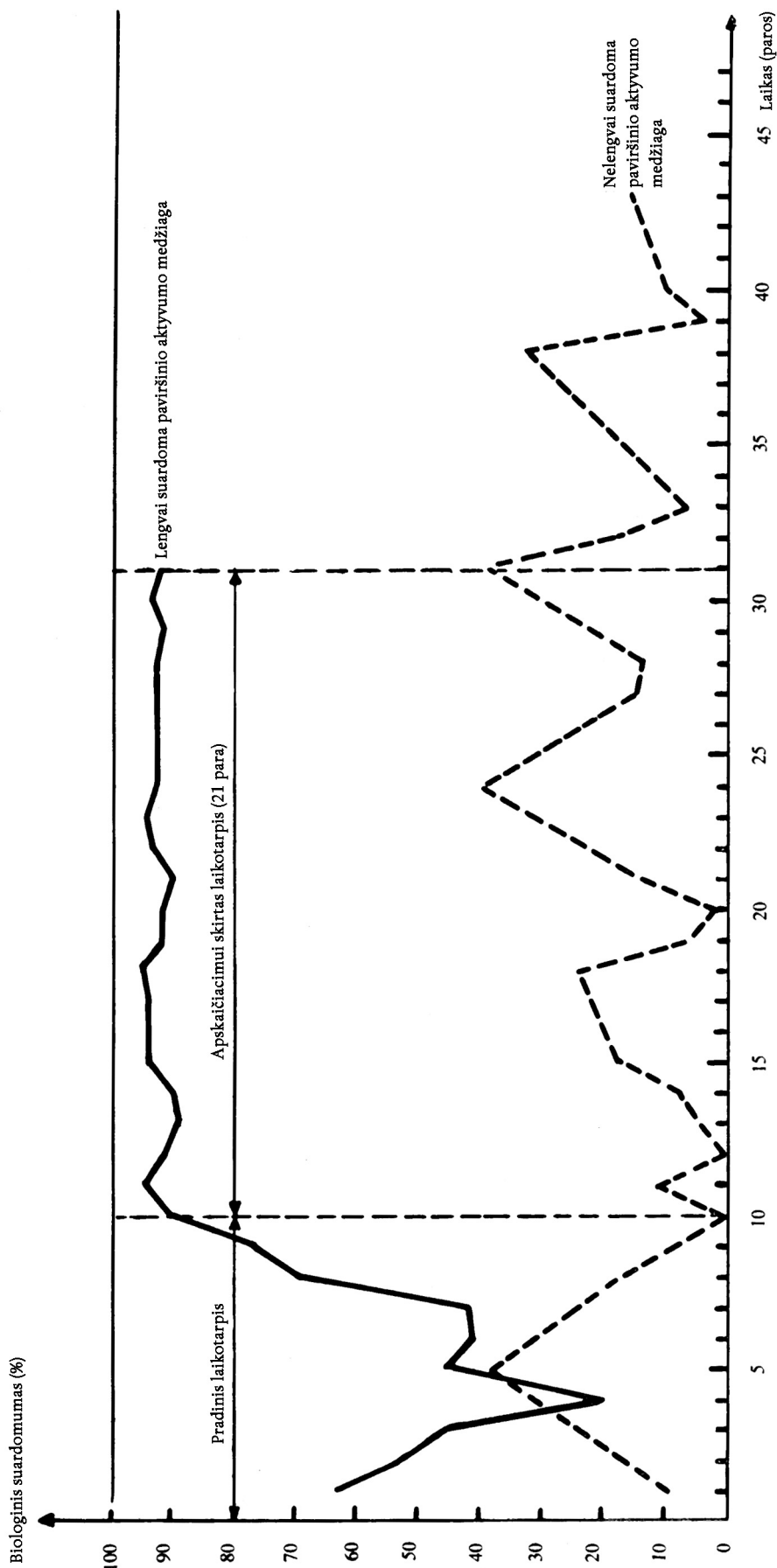
- E. Oro kompresorius
- F. Rinktuvas
- G. Aeravimo įrenginys
- H. Oro debitmatis

2 paveikslas



3 paveikslas

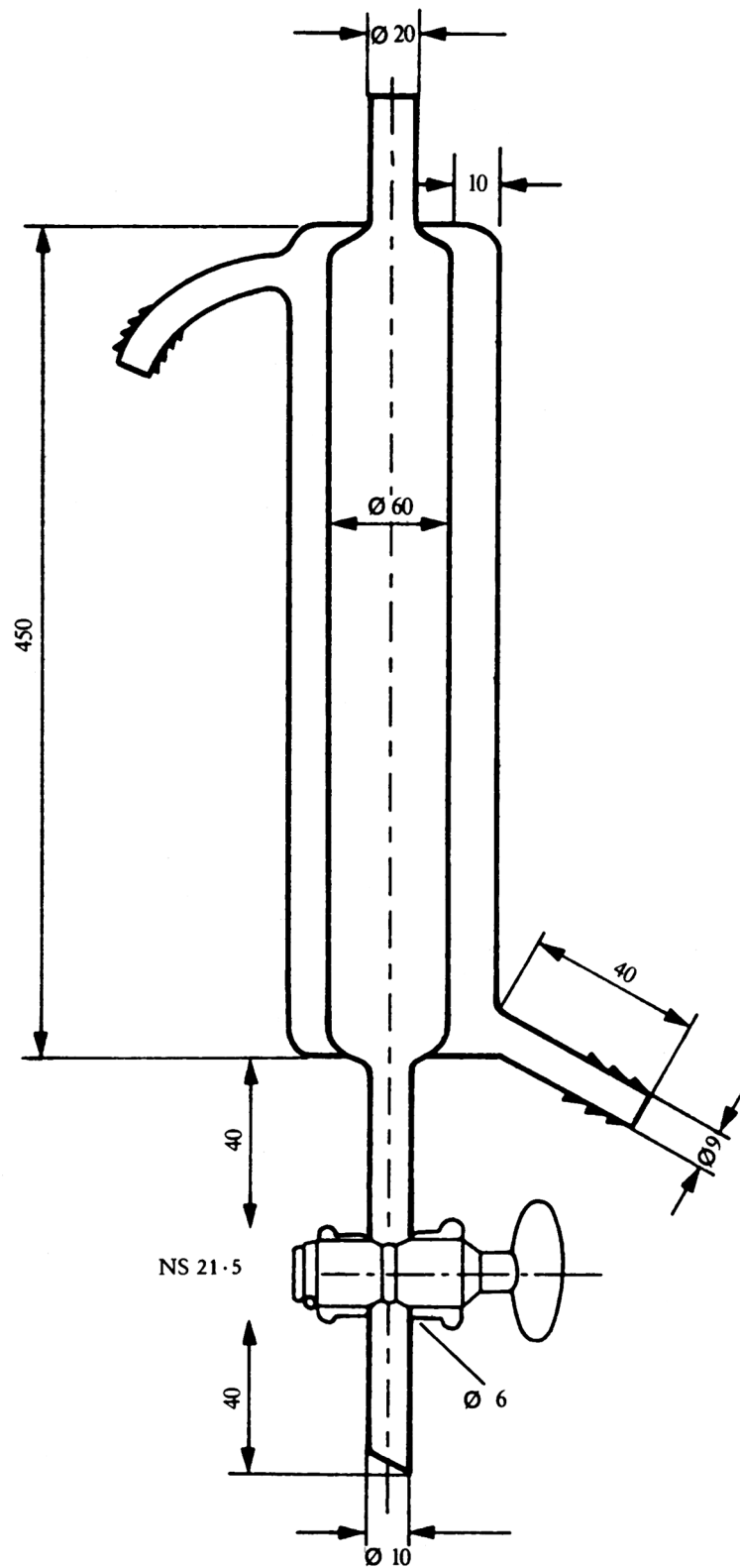
Biologinio saugdomumo apskaičiavimas. Patvirtinamasis tyrimas



4 paveikslas

## Šildoma mainų kolonėlė

(Matmenys milimetrais)





5 paveikslas

## Ekstrahavimo dujomis aparatas

(Matmenys milimetrais)

