

31982L0242

22.4.1982.

EIROPAS KOPIENU OFICIĀLAIS VĒSTNESIS

L 109/1

PADOMES DIREKTĪVA**(1982. gada 31. marts),****ar ko paredz dalībvalstu tiesību aktu tuvināšanu attiecībā uz nejonu virsmaktīvo vielu bioloģiskās noārdīšanās testēšanas metodēm un groza Direktīvu 73/404/EEK****(82/242/EEK)**

EIROPAS KOPIENU PADOME,

ņemot vērā Eiropas Ekonomikas kopienas dibināšanas līgumu,
un jo īpaši tā 100. pantu,

tā kā 4. pantā Padomes Direktīvā 73/404/EEK (1973. gada 22. novembris) par dalībvalstu tiesību aktu tuvināšanu attiecībā uz mazgāšanas līdzekļiem (*) noteikts pieņemt direktīvas, kurās norādītas testēšanas metodes un attiecīgās pielāgšanas, dodot iespēju novērtēt atbilstību minētās direktīvas prasībām; tā kā Padomes Direktīvā 73/405/EEK (1973. gada 22. novembris) par dalībvalstu tiesību aktu tuvināšanu attiecībā uz anjonu virsmaktīvo vielu bioloģiskās noārdīšanās testēšanas metodēm (**) norādītas šādas metodes un pielāgšanas anjonu virsmaktīvajām vielām;

ņemot vērā Komisijas priekšlikumu (1),

tā kā, lai dalībvalstīs varētu noteikt nejonu virsmaktīvo vielu bioloģiskās noārdīšanās apjomu, ir ieteicamas testēšanas metodes, kuras šim nolūkam izmanto dažās dalībvalstīs; tā kā strīdu gadījumā bioloģiskā noārdīšanās jātestē, izmantojot standartmetodi;

ņemot vērā Eiropas Parlamenta atzinumu (2),

ņemot vērā Ekonomikas un sociālo lietu komitejas atzinumu (3),

tā kā dalībvalstu testēšanas metodes, kaut arī paredzētas viena mērķa sasniegšanai, dažādā ziņā atšķiras un tādējādi traucē pareizu kopējā tirgus darbību;

tā kā dalībvalstu tiesību aktu tuvināšanā attiecībā uz mazgāšanas līdzekļiem jānosaka Padomes Direktīvas 73/404/EEK 4. pantā paredzētās bioloģiskās noārdīšanās mērījumu pielāgšanas, lai nodrošinātos pret nedrošām testa metodēm, kuru dēļ varētu nolemt noraidīt, radot nozīmīgas ekonomiskas sekas; tā kā lēmums noraidīt jāpieņem vienīgi tad, ja 2. pantā norādītās analīzes metodes rezultāti rāda, ka bioloģiskā noārdīšanās ir mazāka par 80 %;

(1) OV C 104, 28.4.1980., 112. lpp.

(2) OV C 197, 4.8.1980., 66. lpp.

(3) OV C 310, 30.11.1981., 7. lpp.

(4) OV L 347, 17.12.1973., 51. lpp.

(5) OV L 347, 17.12.1973., 53. lpp.

tā kā nelieli daudzumi dažu nejonu virsmaktīvo vielu ar vāju bioloģisko noārdīšanos pašlaik ir jāizmanto dažiem mērķiem tehnisko problēmu dēļ un lai novērstu citādu nevēlamu iedarbību uz veselību un vidi; tā kā tomēr būs jāpārskata tas, kā izmanto šīs virsmaktīvās vielas ar vāju bioloģisko noārdīšanos, ņemot vērā tehnikas attīstību;

tā kā tehnikas attīstība liek ātri pielāgot tehniskās prasības, kas norādītas direktīvās par mazgāšanas līdzekļiem; tā kā, lai sekmētu šajā nolūkā vajadzīgo pasākumu īstenošanu, jāievieš procedūra, kā nodrošināt dalībvalstu un Komisijas ciešu sadarbību Komitejā par direktīvu pielāgošanu tehnikas attīstībai un tehnisko barjeru atcelšanu tirdzniecībā ar mazgāšanas līdzekļiem,

IR PIENĒMUSI ŠO DIREKTĪVU.

1. pants

Šī direktīva attiecas uz bioloģiskās noārdīšanās testēšanas metodēm tādām nejonu virsmaktīvajām vielām, kuras ir Direktīvas 73/404/EEK 1. pantā definēto mazgāšanas līdzekļu sastāvā.

2. pants

Saskaņā ar Direktīvas 73/404/EEK 4. pantu dalībvalstis aizliedz piedāvāt tirgū un lietot mazgāšanas līdzekļus, ja to nejonu virsmaktīvo vielu bioloģiskās noārdīšanās apjoms ir mazāks par 80 %; apjomu nosaka, izmantojot vienu no šīm metodēm:

— OECD metode, publicēta 1976. gada 11. jūnija OECD tehniskajā ziņojumā "Methode, lai noteiktu sintētisko mazgāšanas līdzekļu virsmaktīvo vielu bioloģisko noārdīšanos",

— Vācijā izmantotā metode, kas izveidota 1977. gada 30. janvārī, "Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln", publicēta Bundesgesetzblatt, 1977, I daļa, 244. lpp., kā izklāstīts regulā, ar kuru groza šo 1980. gada 18. jūnija regulu, kas publicēta Bundesgesetzblatt, 1980, I daļa, 706. lpp.,

— Francijā izmantotā metode, kas apstiprināta ar 1977. gada 28. decembra dekrētu, kurš publicēts 1978. gada 18. janvārī "Journal officiel de la République française", kā arī eksperimen-

tāls standarts T 73-270 1974. gada martā, publicēts "Association française de normalisation" (AFNOR),

— Apvienotajā Karalistē izmantotā metode "Porous Pot Test", kas aprakstīta "Water Research Centre" tehniskajā ziņojumā Nr. 70/1978.

3. pants

Saskaņā ar Direktīvas 73/404/EEK 5. panta 2. punktā izklāstīto procedūru laboratorijas atzinuma par nejonu virsmaktīvajām vielām pamatā ir standartmetode (apstiprināšanas testa procedūra), kas aprakstīta minētās direktīvas pielikumā.

4. pants

Grozījumus, kas vajadzīgi, lai pielikuma prasības pielāgotu tehnikas attīstībai, pieņem saskaņā ar Direktīvas 73/404/EEK 7.b pantā izklāstīto procedūru.

5. pants

Direktīvā 73/404/EEK iekļauj šādus pantus:

"2.a pants

1. Līdz 1986. gada 31. martam:

a) dalībvalstis neattiecinā 2. panta pirmās daļas prasības uz šādiem savienojumiem: mazputojošu alkēnu oksīdu pie-devas tādām vielām kā spirti, alkilfenoli, glikoli, daudzvērtīgie spirti, taukskābes, amīdi vai amīni, kurus izmanto trauku mazgāšanas līdzekļos;

b) šīs direktīvas 2. panta pirmās daļas prasības neattiecinā uz sārmu izturīgiem pilnīgi aizvietotiem alkil- un alkilaril-poliglikolēteriem un a) apakšpunktā minētajām vielām, kuras izmanto kā tīrīšanas līdzekļus pārtikas, dzērienu un metālapstrādes rūpniecībā.

2. Uz iepriekšminētajām nejonu virsmaktīvajām vielām, kas tiek laistas tirgū pēc 1983. gada 30. septembra, šā panta 1. punktu attiecinā vienīgi tad, ja tām ir lielāks bioloģiskās noārdīšanās apjoms nekā esošajiem līdzekļiem, kas paredzēti tādām pašām lietojumam.

3. Šā panta 1. un 2. punktā minētā nejonu virsmaktīvo vielu pagaidu atkāpe parastos ekspluatācijas apstākļos nedrīkst kaitēt cilvēku vai dzīvnieku veselībai.

7.a pants

1. Lai tehnikas attīstībai pielāgotu direktīvas par tehnisko barjeru atcelšanu mazgāšanas līdzekļu tirdzniecībā, izveido komiteju, šē turpmāk "komiteja", kurā ir dalībvalstu pārstāvji un kuras priekšsēdētājs ir Komisijas pārstāvis.

2. Komiteja pieņem savu reglamentu.

7.b pants

1. Ja izmanto šajā pantā paredzēto procedūru, komitejas priekšsēdētājs pēc savas ierosmes vai kādas dalībvalsts pārstāvja lūguma iesniedz jautājumu izskatīšanai komitejā.

2. Komisijas pārstāvis iesniedz komitejai paredzēto pasākumu projektu. Komiteja sniedz atzinumu par projektu termiņā, ko priekšsēdētājs nosaka atkarībā no jautājuma steidzamības. Komiteja var sniegt atzinumu, lemjot par to ar kvalificētu balsu vairākumu, kā noteikts Līguma 148. panta 2. punktā.

Priekšsēdētājs nebalso.

3. a) Komisija pieņem ierosinātos pasākumus, ja tie ir saskaņā ar komitejas atzinumu.

b) Ja ierosinātie pasākumi nesaskan ar komitejas atzinumu vai ja atzinums nav sniegts, Komisija tūlīt iesniedz Padomei priekšlikumu par veicamajiem pasākumiem. Padome pieņem lēmumu ar kvalificētu balsu vairākumu.

c) Ja Padome trīs mēnešos pēc priekšlikuma saņemšanas nav pieņēmusi lēmumu, Komisija pieņem ierosinātos pasākumus.

7.c pants

1. Saskaņā ar 7.b pantā noteikto procedūru:

— atsauces uz testa metodēm direktīvās, kas minētas 4. pantā, ja vajadzīgs, atjaunina vai papildina ar citām atsaucēm uz testa metodēm, kuras izmanto citās dalībvalstīs,

— standartmetodes (apstiprināšanas tests), kas aprakstītas 4. pantā minētajos direktīvu pielikumos, pārveido, lai pielāgotu tehnikas attīstībai.

2. Šī pielāgošana nedrīkstētu negatīvi izmainīt tās virsmaktīvo vielu bioloģiskās noārdīšanās prasības, kas jau paredzētas saskaņā ar 4. pantu."

6. pants

1. Ne vēlāk kā 18 mēnešus pēc šīs direktīvas izziņošanas dalībvalstīs stājas spēkā noteikumi, kas vajadzīgi, lai izpildītu šīs direktīvas prasības. Par to dalībvalstis tūlīt informē Komisiju.

2. Dalībvalstis paziņo Komisijai savu tiesību aktu noteikumus, kurus tās pieņem jomā, uz ko attiecas šī direktīva.

7. pants

Šī direktīva ir adresēta dalībvalstīm.

Briselē, 1982. gada 31. martā

Padomes vārdā —
priekšsēdētājs

P. De KEERSMAEKER

PIELIKUMS

VIRSMAKTĪVO VIELU BIOĻĢISKĀS NOĀRDĪŠANĀS NOTEIKŠANA

Standartmetode (apstiprināšanas tests)

1. NODAĻA

1.1. **Definīcija**

Nejonu virsmaktīvas vielas šīs direktīvas nozīmē ir tās virsmaktīvās vielas, kuras pēc laišanas pāri anjonu un katjonu jonu apmaiņas sveķiem saskaņā ar 3. nodaļā aprakstīto analītisko procedūru ir noteiktas kā bismuta aktīvas vielas (BiAS).

1.2. **Mērīšanai vajadzīgais aprīkojums**

Mērījumu metodē izmanto mazaktivētu dūņu iekārtu, kā parādīts 1. attēlā un precīzāk 2. attēlā. Aprīkojumu veido mākslīgo notekūdeņu trauks A, dozētājsūknis B, aerācijas trauks C, sedimentācijas trauks D, gaisa sūknis E aktivētu dūņu atkārtotai lietošanai un trauks F attīrīto notekūdeņu savākšanai.

Traukiem A un F jābūt no stikla vai piemērotas plastmasas un vismaz 24 litru tilpumā. Sūknim B jānodrošina mākslīgo notekūdeņu nemainīga plūsma uz aerācijas trauku; normālas darbības laikā šajā traukā ir trīs litri samaisīta šķidruma. Porains aerācijas kubs G ir iekārtas traukā C konusa virsotnē. Gaisa daudzumu, kas izplūst caur aeratoru, kontrolē ar plūsmas mērītāju H.

1.3. **Mākslīgie notekūdeņi**

Testā izmanto mākslīgos notekūdeņus. Vienā litrā krāna ūdens izšķīdina:

- 160 mg peptona,
- 110 mg gaļas ekstrakta,
- 30 mg urīnvielas $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,
- 7 mg nātrija hlorīda NaCl,
- 4 mg kalcija hlorīda $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- 2 mg magnija sulfāta $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
- 28 mg dikālija hidroģenfosfāta K_2HPO_4

un 10 ± 1 mg BiAS.

BiAS ekstrahē no testējamā līdzekļa ar metodi, kas aprakstīta 2. nodaļā. Mākslīgos notekūdeņus pagatavo no jauna katru dienu.

1.4. **Paraugu sagatavošana**

1.4.1. Vienkāršās virsmaktīvās vielas var analizēt sākotnējā stāvoklī. BiAS saturs jānosaka, lai pagatavotu mākslīgos notekūdeņus (1.3.).

1.4.2. Konkrētiem līdzekļiem analizē BiAS, MBAS un ziepju saturu. Tos jāekstrahē ar spirtu un jāatdala BiAS (skat. 2. nodaļā). Ekstrakta BiAS saturs jāzina, lai pagatavotu mākslīgos notekūdeņus.

1.5. **Iekārtas darbība**

Sākumā piepilda aerācijas trauku C un sedimentācijas trauku D ar mākslīgajiem notekūdeņiem. Augstums traukam D ir jāizvēlas tā, lai aerācijas trauka C tilpums būtu trīs litri. Ievada ar šļirci 3 ml labas kvalitātes sekundāro notekūdeņu, kas nupat savākti no attīrīšanas iekārtas, kurā pārsvarā attīra sadzīves notekūdeņus. Laika posmā starp paraugu ņemšanu un izlietošanu notekūdeņi jāuzglabā aerobos apstākļos. Tad ieslēdz aeratoru G, gaisa sūknis E un dozētājsūknis B. Mākslīgajiem notekūdeņiem caur aerācijas trauku C jāplūst ar ātrumu viens litrs stundā; tad vidējais aiztures laiks ir trīs stundas.

Aerācija jāneregulē tā, lai trauka C saturs pastāvīgi atrastos suspensijā, un izšķīdušā skābekļa saturs būtu vismaz 2 mg/l. Ar atbilstīgiem līdzekļiem jānovērš putošanās. Nedrīkst izmantot pretputošanas līdzekļus, kas inhibē aktivētās dūņas vai satur BiAS. Gaisa sūknis E jāuzstāda tā, lai aktivētās dūņas no sedimentācijas trauka pastāvīgi nogādātu atpakaļ aerācijas traukā C. Dūņas, kas ir uzkrājušās aerācijas trauka C augšdaļā, sedimentācijas trauka D apakšā vai cirkulācijas kontūrā, vismaz reizi katru dienu jānogādā atpakaļ cirkulācijā ar suku vai kādā citā piemērotā veidā. Ja dūņas nenogulsnējas, tad nogulsņēmību palielina, pievienojot 5 % dzelzs (III) hlorīda šķīduma 2 ml porcijas, ja vajadzīgs, tad atkārtoti.

Notekūdeņus no sedimentācijas trauka D uzkrāj traukā F 24 stundas, tad pēc pamatīgas samaisīšanas paņem paraugu. Pēc tam trauku F ir rūpīgi jāiztīra.

1.6. Mērīšanas iekārtas pārbaude

Mākslīgo notekūdeņu BiAS saturu (mg/l) nosaka tieši pirms izmantošanas.

Notekūdeņos, kas uzkrāti traukā F 24 stundās, BiAS saturs (mg/l) jānosaka ar to pašu analīzes metodi tūlīt pēc savākšanas, pretējā gadījumā paraugi jāsauglabā, vēlams sasaldējot. Koncentrācijas jānosaka ar precizitāti līdz 0,1 mg/l BiAS.

Lai pārbaudītu metodes efektivitāti, vismaz divreiz nedēļā mēra ķīmisko skābekļa patēriņu (KSP) vai izšķīdušo organisko oglekli (IOO) stikla šķiedras filtrētajos notekūdeņos, kas uzkrājušies traukā F, un filtrētajos mākslīgos notekūdeņos traukā A.

KSP vai IOO samazināšanās jāizlīdzina, ja 3. attēlā parādītā sākuma perioda beigās ir sasniegta diezgan regulāra ikdienas BiAS noārdīšanās.

Divreiz nedēļā aktivētajās dūņas aerācijas traukā jānosaka sausnas saturs g/l. Ja tas pārsniedz 2,5 g/l, aktivēto dūņu pārsvars jāizmet.

Noārdīšanās testu veic istabas temperatūrā; tā jānotur starp 292 un 297 K (19-24 °C).

1.7. Bioloģiskās noārdīšanās aprēķināšana

Katru dienu jāaprēķina BiAS noārdīšanās procentuālais daudzums, pamatojoties uz BiAS saturu mg/l mākslīgos notekūdeņos un notekūdeņos, kas uzkrājušies traukā F.

Tādā veidā iegūtie noārdīšanās dati jāparāda grafiski, kā tas redzams 3. attēlā.

BiAS noārdīšanās spēja jāaprēķina kā aritmētiskais vidējais no skaitļiem, kas iegūti 21 dienas laikā pēc sākuma perioda, kad noārdīšanās ir bijusi pastāvīga un iekārta ir darbojusies bez avārijām. Nekādā gadījumā sākuma periods nedrīkst pārsniegt sešas nedēļas.

Noārdīšanos katru dienu aprēķina ar precizitāti līdz 0,1 %, bet gala rezultātu noapaļo līdz tuvākajam veselajam skaitlim.

Dažos gadījumos var atļaut ņemt paraugus retāk, bet, aprēķinot vidējo, jāizmanto vismaz 14 rezultāti, kas iegūti 21 dienas laikā pēc sākuma perioda.

2. NODAĻA

TESTĒJAMO LĪDZEKĻU PIRMAPSTRĀDE

2.1. Ievada piezīmes

2.1.1. Paraugu apstrāde

Nejonu virsmaktīvo vielu un konkrētu mazgāšanas līdzekļu apstrāde pirms bioloģiskās noārdīšanās noteikšanas apstiprināšanas testā ir šāda:

Līdzekļi	Apstrāde
Nejonu virsmaktīvās vielas	Nav
Konkrēti mazgāšanas līdzekļi	Pēc nejonu virsmaktīvo vielu atdalīšanas ar jonu apmaiņu ekstrahē ar spirtu

Ar spirtu ekstrahē tāpēc, lai no komerciāliem ražojumiem izdalītu nešķīstošas un neorganiskas sastāvdaļas, kas dažos apstākļos varētu izjaukt bioloģiskās noārdīšanās testu.

2.1.2. Jonu apmaiņas procedūra

Pareizā bioloģiskās noārdīšanās testā tiek prasīta nejonu virsmaktīvo vielu izdalīšana un atdalīšana no ziepēm, anjonu un katjonu virsmaktīvajām vielām.

To panāk ar jonu apmaiņas paņēmieni, izmantojot makroporu jonu apmaiņas sveķus un piemērotus elutantus frakcionālai eluēšanai. Tādā veidā ziepes, anjonu un nejonu virsmaktīvās vielas var izdalīt vienā procedūrā.

2.1.3. Analītiskā kontrole

Pēc homogenizēšanas anjonu un nejonu virsmaktīvo vielu koncentrāciju mazgāšanas līdzeklī nosaka ar MBAS un BiAS analītisko procedūru. Ziepju saturu nosaka ar piemērotu analīzes metodi.

Tāda izstrādājuma analīze ir jāveic, lai aprēķinātu vajadzīgos daudzumus bioloģiskās noārdīšanās testu frakciju pagatavošanai.

Nav nepieciešama kvantitatīva ekstrahēšana; tomēr jāekstrahē vismaz 80 % nejonu virsmaktīvo vielu. Parasti iegūst vismaz 90 %.

2.2. Princips

Iegūst homogēna parauga (pulveri, sausas pastas un sausi/žāvēti šķidrums) etanola ekstraktu, kas satur virsmaktīvās vielas, ziepes un citus spirtā šķīstošus mazgāšanas līdzekļa komponentus.

Etanola ekstraktu iztvaicē sausu, izšķīdina izopropanola/ūdens maisījumā un iegūto šķīdumu izlaiž cauri stipri skābam katjonu apmaiņas/makroporu anjonu apmaiņas savienojumam 323 K (50 °C) temperatūrā. Tik augsta temperatūra ir nepieciešama, lai novērstu skābā vidē iespējamo taukskābju izgulsnēšanos.

Nejonu virsmaktīvās vielas no notekūdeņiem iegūst iztvaicējot.

Katjonu virsmaktīvās vielas, kas varētu izjaukt noārdīšanās testu un analītisko procedūru, atdala ar katjonu apmaiņas sveķiem, kurus novieto virs anjonu apmaiņas sveķiem.

2.3. Ķīmikālijas un aparatūra

2.3.1. Dejonizēts ūdens

2.3.2. Etanols, 95 % (v/v) C₂H₅OH

(pieļaujams denaturāts: metil-etilketons vai metanols)

- 2.3.3. Izopropanola/ūdens maisījums (50:50 v/v):
50 tilpuma daļas izopropanola ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$)
un 50 tilpuma daļas ūdens (2.3.1)
- 2.3.4. Amonija bikarbonāta šķīdums (60:40 v/v):
0,3 moli NH_4HCO_3 , 1 000 ml izopropanola/ūdens maisījumā, kas sastāv no 60 tilpuma daļām izopropanola un 40 tilpuma daļām ūdens (2.3.1.)
- 2.3.5. Katjonu apmaiņas sveķi (KAT), stipri skābi, izturīgi pret spirtu (50-100 daļiņas)
- 2.3.6. Anjonu apmaiņas sveķi (AAT), makroporu, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 daļiņas) vai līdzvērtīgi
- 2.3.7. Sālsskābe, 10 % HCl w/w
- 2.3.8. 2 000. ml apaļkolba ar slīpēta stikla aizbāzni un atceces dzesinātāju
- 2.3.9. Apsildāma vakuuma piltuve ar filtrpapīru 90 mm diametrā
- 2.3.10. 2 000. ml filtrēšanas kolba
- 2.3.11. No ārpuses sildāmas apmaiņas kolonnas ar krānu: kolonnas iekšējais diametrs 60 mm un augstums 450 mm (4. attēls)
- 2.3.12. Ūdens vanna
- 2.3.13. Vakuuma žāvēšanas skapis
- 2.3.14. Termostats
- 2.3.15. Rotācijas ietvaicētājs

2.4. Ekstrakta sagatavošana un nejonu aktīvo vielu atdalīšana

2.4.1. Ekstrakta sagatavošana

Noārdīšanās testam nepieciešamās virsmaktīvās vielas daudzums ir apmēram 25 g BiAS.

Sagatavojot noārdīšanās testu ekstraktus, izmantotā izstrādājuma daudzums jāierobežo līdz 2 000 g. Tāpēc, lai iegūtu noārdīšanās testiem pietiekamu daudzumu, var gadīties, ka jāveic divas vai vairākas darbības. Pieredze ir parādījusi, ka labāk veikt vairākas nelielas ekstrakcijas, nevis vienu lielu.

2.4.2. Spirtā šķīstošu komponentu izdalīšana

1250 ml etanola pievieno 250 g analizējamā sintētiskā mazgāšanas līdzekļa un maisījumu karsē līdz viršanas punktam, un vienu stundu dzesē ar atceces dzesinātāju, maisot. Karstu spirta šķīdumu ātri filtrē cauri vakuuma piltuvei ar rupjām porām 323 K (50 °C) temperatūrā. Kolbu un vakuuma piltuvi mazgā ar aptuveni 200 ml karsta etanola. Savāc filtrātu un filtra mazgāšanas šķidrums filtrēšanas kolbā.

Analizējot pastas vai šķidrumus, pārlicinās, ka paraugs satur ne vairāk kā 25 g anjonu virsmaktīvo vielu un 35 g ziepju. Nosvērtos paraugus iztvaicē sausus. Atlikumu izšķīdina 500 ml etanola un rīkojas, kā aprakstīts iepriekš.

Pulveriem ar šķīetami mazu blīvumu etanola filtrātu ar rotācijas ietvaicētāju iztvaicē pilnīgi sausu.

Ja vajadzīgs lielāks ekstrakta daudzums, šo darbību atkārto. Atlikumu izšķīdina 5 000 ml izopropanola/ūdens maisījumā.

2.4.3. Jonu apmaiņas kolonnu sagatavošana

Katjonu apmaiņas kolonna

Ievieto 600 ml katjonu apmaiņas sveķu (2.3.5.) 3 000 ml vārglāzē un pārlej ar 2 000 ml sāļsskābes (2.3.7.). Ļauj nostāties vismaz divas stundas, brīžiem apmaisot. Nolej skābi un pārvieta sveķus kolonnā (2.3.11.) ar dejonizētu ūdeni. Kolonnai jābūt ar stikla vates aizbāzni. Kolonnu skalo ar dejonizētu ūdeni ar ātrumu 10-30 ml/min, kamēr eluātā nav hlorīda. Ūdeni aizstāj ar 2 000 ml izopropanola/ūdens maisījumu (2.3.3.) ar ātrumu 10-30 ml/min. Tagad apmaiņas kolonna ir gatava darbībai.

Anjonu apmaiņas kolonna

Ievieto 600 ml anjonu apmaiņas sveķu (2.3.6.) vārglāzē un pārlej ar 2 000 ml dejonizēta ūdens. Ļauj sveķiem uzbriest vismaz divas stundas. Pārvieta sveķus kolonnā ar dejonizētu ūdeni. Kolonnu aiztaisa ar stikla vates aizbāzni.

Kolonnu skalo ar 0,3 M amonija bikarbonāta šķīdumu (2.3.4.), kamēr nav hlorīda. Tam vajag apmēram 5 000 ml šķīduma. Vēlreiz skalo ar 2 000 ml dejonizēta ūdens. Ūdeni aizstāj ar 2 000 ml izopropanola/ūdens maisījumu (2.3.3.) ar ātrumu 10-30 ml/min. Tagad apmaiņas kolonna ir bāziska un gatava darbībai.

2.4.4. Jonu apmaiņas procedūra

Apmiņas kolonnas savieno tā, lai katjonu apmaiņas kolonna atrodas uz anjonu apmaiņas kolonnas. Apmiņas kolonnas uzsilda līdz 323 K (50 °C), kontrolējot ar termostatu. Saskaņā ar 2.4.2. iedaļu iegūta šķīduma 5 000 ml uzsilda līdz 333 K (60 °C) un izlaiž šķīdumu cauri kombinētajiem apmainītājiem ar ātrumu 20 ml/min. Kolonnas skalo ar 1 000 ml karsta izopropanola/ūdens maisījuma (2.3.3.).

Lai iegūtu nejonu virsmaktīvas vielas, savāc filtrātu un filtra mazgāšanas šķīdumu un ar rotācijas ietvaicētāju iztvaicē sausus. Atlikums satur BiAS. Pievieno dejonizētu ūdeni, līdz iegūst noteikto tilpumu, un alikvota daļā nosaka BiAS saturu, kā paredzēts 3.3. iedaļā. Šķīdumu izmanto kā noārdīšanās testa nejonu virsmaktīvo vielu standartšķīdumu. Šķīdums jāglabā par 278 K (5 °C) zemākā temperatūrā.

2.4.5. Jonu apmaiņas sveķu reģenerācija

Pēc izmantošanas katjonu apmaiņas sveķus izmet.

Anjonu apmaiņas sveķus reģenerē, laižot cauri kolonnai apmēram 5 000-6 000 ml amonija bikarbonāta šķīduma (2.3.4.) ar plūsmas ātrumu aptuveni 10 ml/min, kamēr eluātā nav anjonu virsmaktīvo vielu (metilēnzilā tests). Anjonu apmaiņas sveķus skalo, laižot cauri 2 000 ml izopropanola/ūdens maisījuma (2.3.3.). Anjonu apmainītājs atkal ir gatavs darbam.

3. NODAĻA

NEJONU VIRSMAKTĪVO VIELU NOTEIKŠANA BIONOĀRDĪŠANĀS TESTA ŠĶIDRUMOS

3.1. Princips

Virsmaktīvas vielas koncentrē un izdala ar gāzu nosūci. Nejonu virsmaktīvās vielas daudzumam izmantotajā paraugā jābūt no 250 līdz 800 µg.

Virsmaktīvās vielas skaidiņas izšķīdina etilacetātā.

Pēc fāzu atdalīšanas un šķīdinātāja iztvaicēšanas nejonu virsmaktīvo vielu izgulsnē ūdens šķīdumā ar modificētu Dragendorfa (*Dragendorff*) reaģentu (KBi₄ + BaCl₂ + ledus etiķskābe).

Nogulsnes filtrē, skalo ar ledus etiķskābi un izšķīdina amonija tartrāta šķīdumā. Bismutu šķīdumā potenciometriki titrē ar pirolidīnditiokarbamāta šķīdumu, kur pH 4-5, lietojot notīrītu platīna indikatora elektrodu un kalomela vai sudraba/sudraba hlorīda standartelektrodu.

Šo metodi piemēro nejonu virsmaktīvajām vielām ar 6-30 alkilēnoksīda grupām.

Lai pārrēķinātu uz standartvielu nonilfenolu, kas kondensēts ar 10 moliem etilēnoksīda (NP 10), titrēšanas rezultātu reizina ar empīrisku faktoru 54.

3.2. Reāģenti un aparatūra

Reāģentu gatavošanā jālieto dejonizēts ūdens.

3.2.1. Tīrs etilacetāts, svaigi destilēts

3.2.2. Nātrija bikarbonāts (NaHCO₃) AR

3.2.3. Atšķaidīta sālsskābe (20 ml koncentrētas skābes (HCl) atšķaida ar ūdeni līdz 1 000 ml)

3.2.4. Metanols AR, svaigi destilēts, uzglabāts stikla pudelē

3.2.5. Bromkrezolsarkanais, 0,1 g 100 ml metanola

3.2.6. Izgulsnētājs: izgulsnētājs ir maisījums, kas sastāv no diviem šķīduma A tilpumiem un viena šķīduma B tilpuma. Maisījumu uzglabā brūnā pudelē un var izmantot ne ilgāk kā vienu nedēļu pēc samaisīšanas.

3.2.6.1. Šķīdums A

Izšķīdina 1 g bismuta nitrāta AR (BiONO₃ · H₂O) 20 ml ledus etiķskābes un atšķaida ar ūdeni līdz 100 ml. Tad izšķīdina 65 g kālija jodīda AR 200 ml ūdens. Samaisa šos divus šķīdumus 1 000 ml mērkolbā, pievieno 200 ml ledus etiķskābes (3.2.7.) un piepilda ar ūdeni līdz 1 000 ml.

3.2.6.2. Šķīdums B

Izšķīdina 290 g bārija hlorīda (BaCl₂ · 2H₂O) AR 1 000 ml ūdens.

3.2.7. Ledus etiķskābe 99-100 % (zemākas koncentrācijas nav piemērotas).

3.2.8. Amonija tartrāta šķīdums: samaisa 12,4 g vīnskābes AR un 12,4 ml amonjaka šķīduma AR (d = 0,910 g/ml) un atšķaida ar ūdeni līdz 1 000 ml (vai ekvivalentu daudzumu amonija tartrāta AR).

3.2.9. Atšķaidīts amonjaka šķīdums: 40 ml amonjaka šķīduma AR (d = 0,910 g/ml) atšķaida ar ūdeni līdz 1000 ml.

3.2.10. Standarta acetāta bufersšķīdums: vārglāzē izšķīdina 40 g cieta nātrija hidroksīda AR 500 ml ūdens un ļauj atdzist. Pievieno 120 ml ledus etiķskābes (3.2.7.). Rūpīgi samaisa, atdzesē un pārlej 1 000 ml mērkolbā. Uzpilda līdz zīmei ar ūdeni.

3.2.11. Pirolidīnditiokarbamāta šķīdums (pazīstams kā "carbate šķīdums"): izšķīdina 103 mg nātrija pirolidīnditiokarbamāta (C₅H₈NNaS₂ · 2H₂O) aptuveni 500 ml ūdens, pievieno 10 ml n-amilspirta AR un 0,5 g NaHCO₃ AR un atšķaida ar ūdeni līdz 1 000 ml.

3.2.12. Vara sulfāta šķīdums (3.2.11. standartizēšanai).

Izejas šķīdums

Sajauc 1,249 g vara sulfāta (CuSO₄ · 5H₂O) AR ar 50 ml 0,5 M sērskābes un atšķaida ar ūdeni līdz 1 000 ml.

Standartšķīdums

Sajauc 50 ml izejas šķīduma ar 10 ml 0,5 M H₂SO₄ un atšķaida ar ūdeni līdz 1 000 ml.

3.2.13. Nātrija hlorīds AR

3.2.14. Gāzu atsūces iekārta (skat. 5. attēlu).

Porainā diska diametram ir jābūt tādām pašām kā cilindra iekšējam diametram.

3.2.15. Dalāmā piltuve, 250 ml.

3.2.16. Magnētiskais maisītājs ar magnētu 25-30 mm.

3.2.17. G 4 tipa Guka tīģelis, caurumotā dibena diametrs ir 25 mm.

3.2.18. Apaļi stiklašķiedras filtrpapīri, 27 mm diametrā ar šķiedras diametru 0,5-1,5 μm.

3.2.19. Divas filtrkolbas ar adapteriem un gumijas gredzeniem, attiecīgi 500 un 250 ml.

3.2.20. Potenciometrs ar pašrakstītāju, aprīkots ar notīrīta platīna indikatora elektrodu un kalomela vai sudraba/sudraba hlorīda standartelektrodu ar 250 mV diapazonu, ar automātisku bireti 20-25 ml tilpumā vai alternatīva manuāla aparatūra.

3.3. Metode

3.3.1. Virsmaktīvās vielas koncentrēšana un atdalīšana

Izfiltrē parauga ūdens šķīdumu caur kvalitatīvu filtrpapīru. Izlej pirmos 100 ml filtrāta.

Ar etilacetātu izskalo gāzu atsūces iekārtā ievieto nomērītu parauga daudzumu, lai tas saturētu no 250 līdz 800 μg nejonu virsmaktīvās vielas.

Lai atdalīšanu uzlabotu, pievieno 100 g nātrija hlorīda un 5 g nātrija bikarbonāta.

Ja parauga tilpums pārsniedz 500 ml, tad gāzu atsūces iekārtā šos sāļus ievieto cietā veidā un izšķīdina, laižot cauri slāpekli vai gaisu.

Ja izmanto mazākus paraugus, tad sāļus izšķīdina 400 ml ūdens un pēc tam ievieto gāzu atsūces iekārtā.

Pievieno ūdeni, lai paaugstinātu līmeni līdz augšējam krānam.

Piesardzīgi pievieno 100 ml etilacetāta ūdens virspusē.

Skalotnes (kam plūst cauri slāpeklis vai gaiss) divas trešdaļas tilpuma piepilda ar etilacetātu.

Aparatūrā laiž gāzes plūsmu 30-60 l/h; vēlams pieslēgt rotametrus. Sākumā aerācijas ātrums pakāpeniski jāpalielina. Gāzes plūsmas ātrums jāneregulē tā, lai fāzes paliek atsevišķi, samazinot fāžu sajaukšanos un etilacetāta šķīšanu ūdenī. Gāzes plūsmu pārtrauc pēc piecām minūtēm.

Ja organiskās fāzes tilpums, šķīstot ūdenī, samazinās vairāk nekā par 20 %, procedūra jāatkārto, īpaši pievēršot uzmanību gāzes plūsmas ātrumam.

Organisko fāzi izteicina dalāmajā piltuvē. Visu ūdeni no ūdens fāzes – varētu būt tikai daži ml – ievada atpakaļ dalāmajā piltuvē gāzu atsūces iekārtā. Etilacetāta fāzi filtrē caur sausu kvalitatīvu filtrpapīru 250 ml vārglāzē.

Ievieto nākamās 100 ml etilacetāta gāzu atsūces iekārtā un atkal piecas minūtes laiž cauri slāpekli vai gaisu. Atdala organisko fāzi dalāmajā piltuvē, kas ir izmantota pirmajā atdalīšanā, ūdens fāzi izlej un organisko fāzi filtrē ar to pašu filtru kā pirmo etilacetāta porciju. Izskalo abas dalāmās piltuves un filtru ar apmēram 20 ml etilacetāta.

Etilacetāta ekstraktu iztvaicē sausu ūdens vannā (velkmes skapī). Lai iztvaikošanu paātrinātu, pār šķīduma virsmu laiž vieglu gaisa strūklu.

3.3.2. Nogulsnešana un filtrēšana

Sauso atlikumu no 3.3.1. izšķīdina 5 ml metanola, pievieno 40 ml ūdens un 0,5 ml atšķaidītas HCl (3.2.3.) un maisa ar magnētisko maisītāju.

No mērcilindra šim šķīdumam pievieno 30 ml izgulsnētāja (3.2.6.). Pēc atkārtotas maisīšanas veidojas nogulsnes. Pēc 10 minūšu ilgas maisīšanas maisījumu nostādina vismaz piecas minūtes.

Maisījumu filtrē ar Guka tīģeli, kurā iekļāj stikla šķiedras filtrpapīru. Vispirms filtru nosūcot skalo ar apmēram 2 ml ledus etiķskābes. Tad vārglāzi, magnētu un tīģeli rūpīgi skalo ar apmēram 40-50 ml ledus etiķskābes. Nav vajadzības kvantitatīvi savākt uz filtra nogulsnes no vārglāzes malām, jo titrēšanai nogulšņu šķīdumu ielej atpakaļ nogulsnēšanas vārglāzē, un atlikušās nogulsnes izšķīdinās.

3.3.3. *Nogulšņu šķīdums*

Filtra tīģelī nogulsnes izšķīdina, trīs porcijās pa 10 ml pievienojot karstu amonija tartrāta šķīdumu (apmēram 80 °C, 353 K) (3.2.8.). Pirms filtrēšanas katrai porcijai ļauj tīģelī nostāties dažas minūtes.

Filtrēšanas kolbas saturu ievieto vārglāzē, ko izmantoja nogulsnējot. Vārglāzes malas skalo ar 20 ml tartrāta šķīduma, izšķīdinot atlikušās nogulsnes.

Tīģeli, adapteri un filtrēšanas kolbu rūpīgi skalo ar 150-200 ml ūdens un skalošanas ūdeni ielej atpakaļ vārglāzē, ko izmantoja nogulsnējot.

3.3.4. *Titrēšana*

Šķīdumu maisa ar magnētisko maisītāju (3.2.16.), pievieno dažus pilienus bromkrezolsarkanā (3.2.5) un pievieno atšķaidītu amonjaka šķīdumu (3.2.9.), kamēr krāsa kļūst violeta (šķīdums ir vāji skābs no skalošanai lietotās etiķskābes atlikuma).

Pievieno 10 ml standarta acetāta buferšķīduma (3.2.10.), šķīdumā iegremdē elektrodus un potenciometriski titrē ar standarta "carbate šķīdumu" (3.2.11.), bīretes galu iegremdējot šķīdumā.

Titrēšanas ātrums nedrīkst pārsniegt 2 ml/min.

Testa beigās potenciāla līknes divu zaru tangentes krustojas. Ja novēro, ka potenciāla līkne kļūst plakana, tad to novērš, plaatīna elektrodu rūpīgi notīrot (pulējot ar smilšpapīru).

3.3.5. *Tukšās analīzes*

Vienlaikus veic pilnu tukšās analīzes procedūru ar 5 ml metanola un 40 ml ūdens, atbilstīgi 3.3.2. iedaļas norādījumiem. Ja tukšās titrēšanas rezultāts nav mazāks par 1 ml, tad jāuzskata, ka reaģentu (3.2.3. - 3.2.7. - 3.2.8. - 3.2.9. - 3.2.10.) tīrība nav apmierinoša, jo īpaši smago metālu saturs, un tie ir jāaizstāj. Tukšā analīze jāņem vērā rezultātu aprēķinā.

3.3.6. "Carbate šķīduma" faktora kontrole.

Carbate šķīduma faktoru nosaka izmantošanas dienā. To izdara, titrējot 10 ml vara sulfāta šķīduma (3.2.12.) ar carbate šķīdumu pēc 100 ml ūdens un 10 ml standarta acetāta buferšķīduma (3.2.10.) pievienošanas. Ja izlieto "a" ml, tad faktors ir:

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

un visus titrēšanas rezultātus reizina ar šo faktoru.

3.4. **Rezultātu aprēķināšana**

Katrai nejonu virsmaktīvajai vielai atkarībā no sastāva, īpaši no alkēna oksīda ķēdes garuma, ir savs faktors. Nejonu virsmaktīvās vielas koncentrāciju izsaka attiecībā uz standartvielu – nonilfenolu ar 10 etilēnoksīda vienībām (NP 10), kam konversijas faktors ir 0,054.

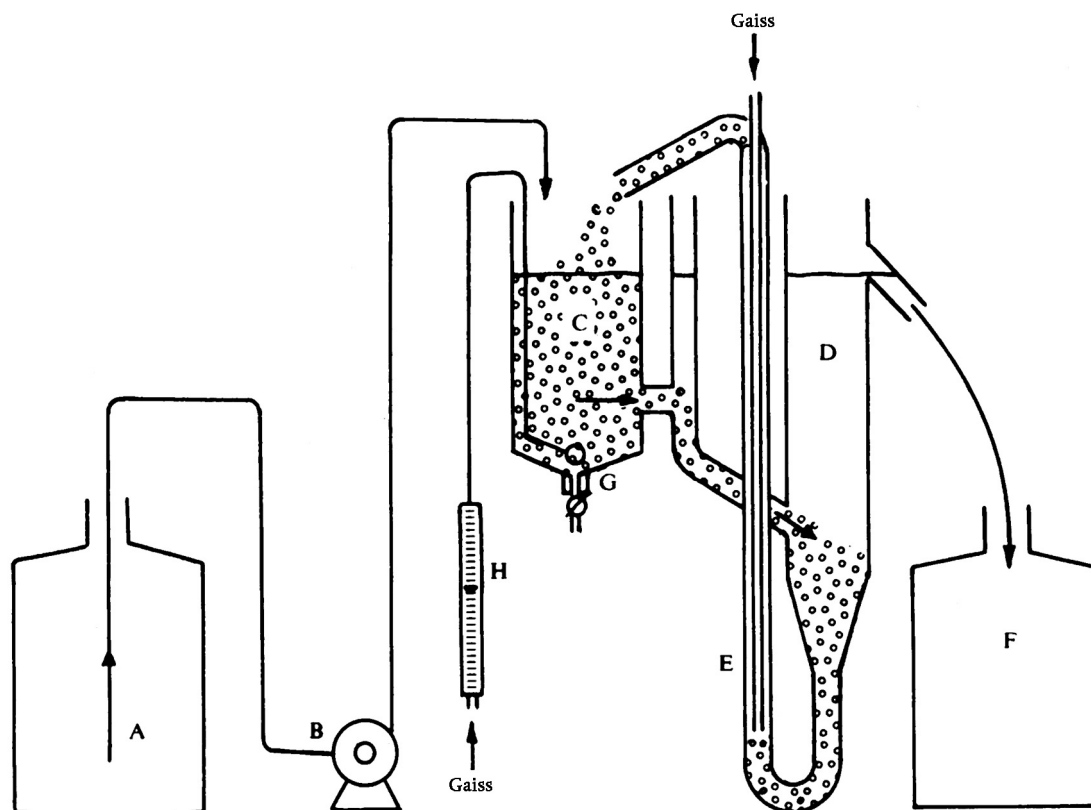
Izmantojot šo faktoru, paraugā atrasto virsmaktīvās vielas daudzumu izsaka kā mg no NP 10 ekvivalenta šādi:
 $(b - c) \cdot f \cdot 0,054 = \text{mg nejonu virsmaktīvās vielas kā NP 10,}$

kur: **b** = paraugam izlietotais “*carbate* šķīduma” tilpums (ml),
 c = tukšā analizē izlietotais “*carbate* šķīduma” tilpums (ml),
 f = “*carbate* šķīduma” faktors.

3.5. **Rezultātu izteikšana**

Rezultātus izsaka mg/l kā NP 10 ar precizitāti līdz 0,1.

1. attēls



A. Glabāšanas trauks

B. Dozēšanas ierīce

C. Aerācijas kamera (tūpums trīs litri)

D. Sedimentācijas trauks

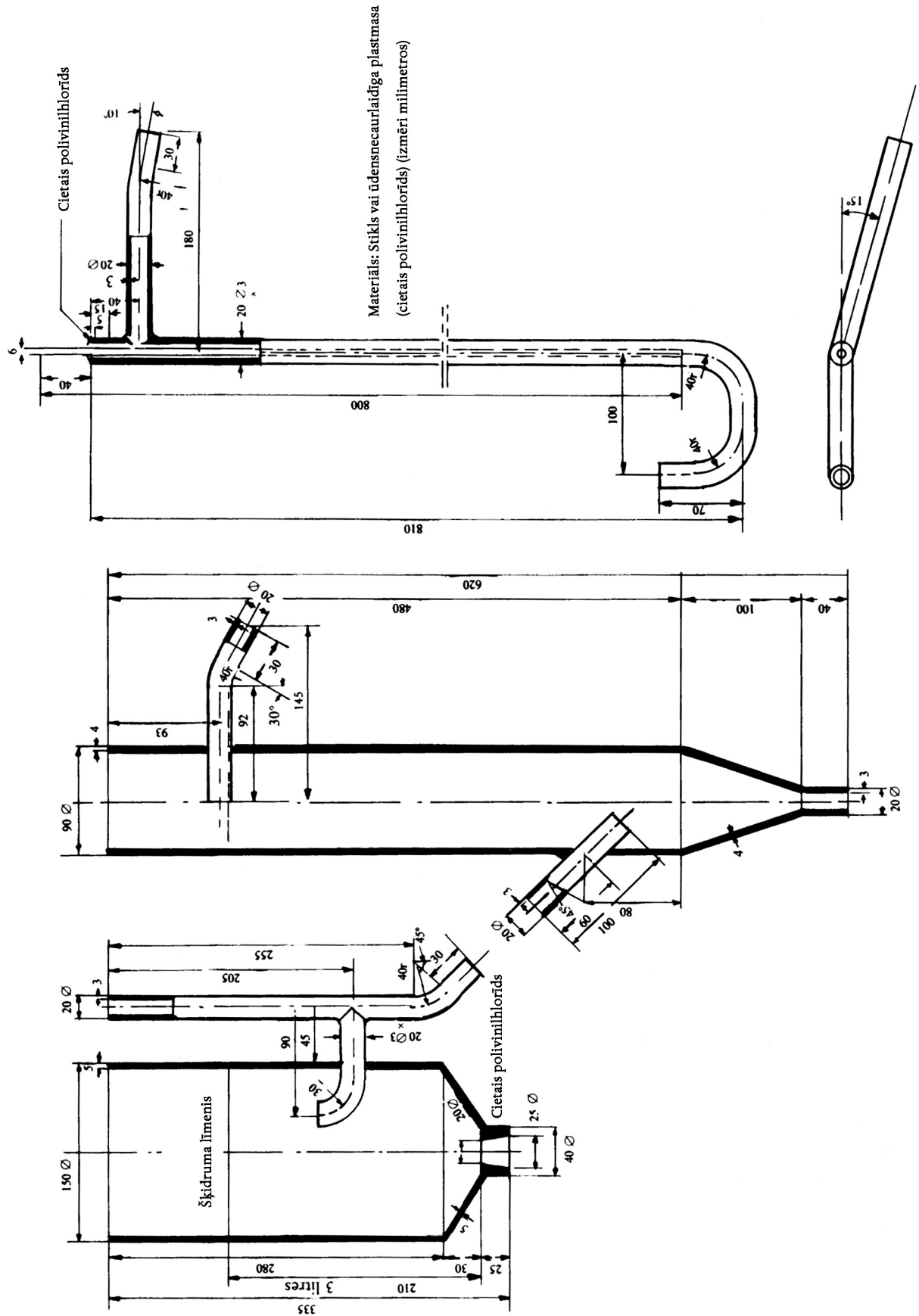
E. Saspiestā gaisa sūknis

F. Kolektors

G. Keramikas aerators

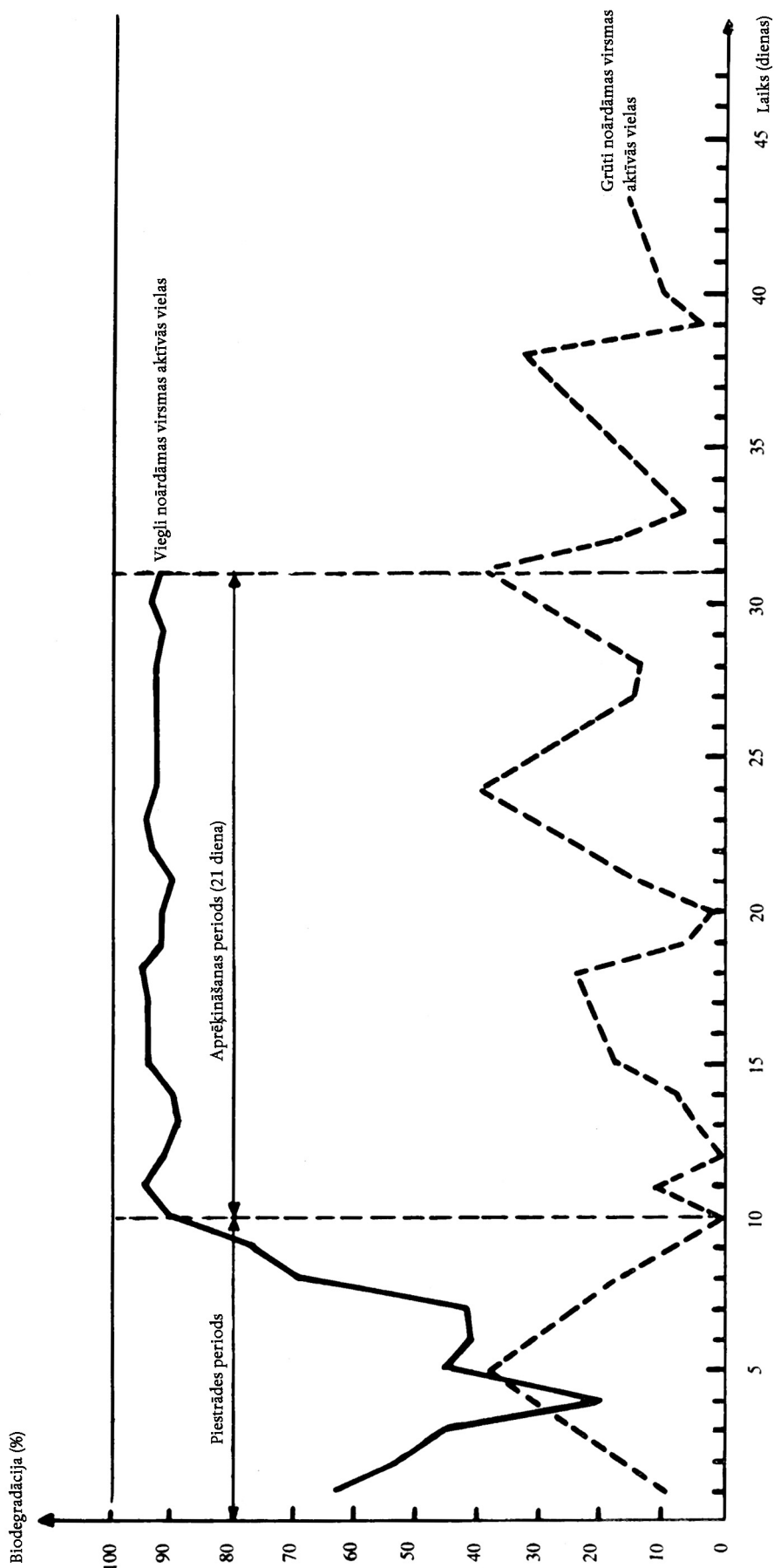
H. Gaisa plūsmas mērītājs

2. attēls



3. attēls

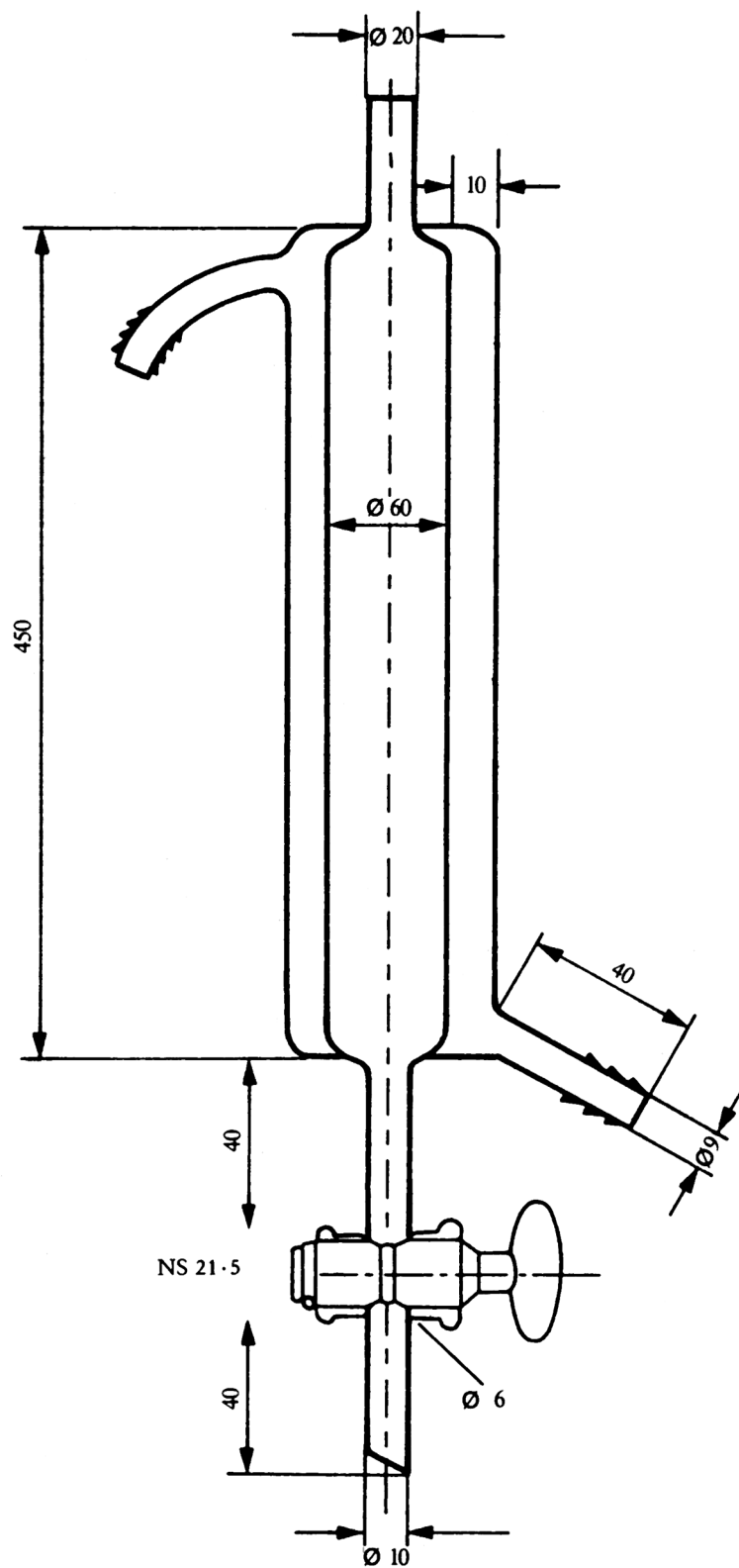
Bionoārdīšanās aprēķins- apstiprinošajam testam



4. attēls

Sildāma apmaiņas kolonna (izmēri milimetros)

Sildāma apmaiņas kolonna (izmēri milimetros)



5. attēls

Gāzu atsūces iekārta (izmēri milimetros)

