

31982L0242

22.4.1982

DZIENNIK URZĘDOWY WSPÓLNOT EUROPEJSKICH

L 109/1

DYREKTYWA RADY**z dnia 31 marca 1982 r.****w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do metod testowania biodegradacji niejonowych substancji powierzchniowo czynnych i zmieniająca dyrektywę 73/404/EWG**

(82/242/EWG)

RADA WSPÓLNOT EUROPEJSKICH,

Państw Członkowskich odnoszących się do metod testowania biodegradacji anionowych substancji powierzchniowo czynnych⁽³⁾, określono takie metody i tolerancje dotyczące anionowych substancji powierzchniowo czynnych;

uwzględniając Traktat ustanawiający Europejską Wspólnotę Gospodarczą, w szczególności jego art. 100,

uwzględniając wniosek Komisji⁽¹⁾,uwzględniając opinię Parlamentu Europejskiego⁽²⁾,uwzględniając opinię Komitetu Ekonomiczno-Społecznego⁽³⁾,

w celu umożliwienia Państw Członkowskim określenia poziomu biodegradacji niejonowych substancji powierzchniowo czynnych, wskazane jest zastosowanie metod testowania już wykorzystywanych do tego celu w niektórych Państwach Członkowskich; w przypadku sporu, biodegradacja powinna być testowana przy użyciu wspólnej metody referencyjnej;

a także mając na uwadze, co następuje:

metody testowania obowiązujące w Państwach Członkowskich, chociaż służą temu samemu celowi, różnią się pod pewnymi względami i dlatego mają niekorzystny wpływ na właściwe funkcjonowanie wspólnego rynku;

dyrektywa Rady 73/404/EWG z dnia 22 listopada 1973 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do detergentów⁽⁴⁾ przewiduje w art. 4 przyjęcie dyrektyw określających zarówno metody testowania, jak i odpowiednie tolerancje w celu ustalenia, czy wymagania tej dyrektywy są przestrzegane; dyrektywa Rady 73/405/EWG z dnia 22 listopada 1973 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw

z uwagi na zbliżanie ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do detergentów, należy ustalić właściwy poziom tolerancji pomiaru biodegradacji, jak przewidziano w art. 4 dyrektywy Rady 73/404/EWG, w celu zabezpieczenia się przed brakiem wiarygodności metod testowania, który mógłby prowadzić do decyzji o odrzuceniu o poważnych konsekwencjach gospodarczych; decyzja o odrzuceniu musi być podjęta jedynie w przypadku, kiedy wyniki uzyskane przy użyciu metody analitycznej, wymienionej w art. 2, wykazują poziom biodegradacji niższy niż 80 %;

⁽¹⁾ Dz.U. C 104 z 28.4.1980, str. 112.⁽²⁾ Dz.U. C 197 z 4.8.1980, str. 66.⁽³⁾ Dz.U. C 310 z 30.11.1981, str. 7.⁽⁴⁾ Dz.U. L 347 z 17.12.1973, str. 51.⁽⁵⁾ Dz.U. L 347 z 17.12.1973, str. 53.

niewielkie ilości niektórych niejonowych substancji powierzchniowo czynnych o małej biodegradacji, muszą być niekiedy stosowane ze względów technicznych oraz w celu zapobiegania innym niepożądanym skutkom dla zdrowia i środowiska; niemniej jednak jest konieczne, aby istniała możliwość ponownej oceny stosowania tych substancji powierzchniowo czynnych o małej biodegradacji w świetle postępu technicznego;

postęp techniczny wymaga szybkiego dostosowywania wymagań technicznych określonych w dyrektywach w sprawie detergentów; dla ułatwienia wprowadzania w życie koniecznych środków mających to na celu, należy ustalić procedurę przewidującą ścisłą współpracę między Państwami Członkowskimi a Komisją poprzez Komitet ds. Dostosowania do Postępu Technicznego Dyrektyw w sprawie Usuwania Barrier Technicznych w Handlu Detergentami,

PRZYJMUJE NINIEJSZĄ DYREKTYWĘ:

Artykuł 1

Niniejsza dyrektywa dotyczy metod testowania biodegradacji niejonowych substancji powierzchniowo czynnych, znajdujących się w detergentach określonych w art. 1 dyrektywy 73/404/EWG.

Artykuł 2

Zgodnie z przepisami art. 4 dyrektywy 73/404/EWG, Państwa Członkowskie zakazują wprowadzania do obrotu i wykorzystania na ich obszarze detergentu, jeżeli poziom biodegradacji niejonowych substancji powierzchniowo czynnych, zawartych w tym detergencie, określony zgodnie z jedną z poniższych metod, jest niższy niż 80 %:

— metody OECD, opublikowanej w sprawozdaniu technicznym OECD z dnia 11 czerwca 1976 r. z „Proponowanej metody oceny biodegradacji substancji powierzchniowo czynnych używanych w detergentach syntetycznych”,

— metody stosowanej w Niemczech, ustanowionej przez „Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln” z dnia 30 stycznia 1977 r., opublikowanej w *Bundesgesetzblatt*, 1977 r., część I str. 244, jak określono w rozporządzeniu zmieniającym rozporządzenie z dnia 18 czerwca 1980 r., opublikowanym w *Bundesgesetzblatt*, 1980 r., część I str. 706,

— metodą używaną we Francji, zatwierdzoną dekretem z dnia 28 grudnia 1977 r., opublikowaną w *Journal officiel de La République française* z dnia 18 stycznia 1978 r. i zgodną z normą doświadczalną T73-270 z marca 1974 r., opublikowaną przez Association française de normalisation (AF-NOR),

— metodą stosowaną w Zjednoczonym Królestwie zwaną: „Porous Pot Test”, w formie opisanej w sprawozdaniu technicznym Water Research Centre nr 70/1978.

Artykuł 3

Zgodnie z procedurą ustanowioną w art. 5 ust. 2 dyrektywy 73/404/EWG, opinia laboratorium w sprawie niejonowych substancji powierzchniowo czynnych jest oparta na metodzie porównawczej (procedura testu potwierdzającego), opisanej w załączniku do niniejszej dyrektywy.

Artykuł 4

Zmiany niezbędne w celu dostosowania załącznika do postępu technicznego przyjmuje się zgodnie z procedurą ustanowioną w art. 7b dyrektywy 73/404/EWG.

Artykuł 5

W dyrektywie 73/404/EWG dodaje się następujące artykuły w brzmieniu:

„Artykuł 2a

1. Do dnia 31 marca 1986 r.:

- a) Państwa Członkowskie mogą wyłączyć następujące produkty z wymogów art. 2 ust. 1: niskopieniące się tlenki alkenu, dodatki do takich substancji jak alkohole, alkifenole, glikole, poliole, kwasy tłuszczowe, amidy lub aminy stosowane w produktach do zmywania naczyń;
- b) wymogów art. 2 ust. 1 nie stosuje się do alkaliopornych końcowo blokowanych alkilo- i alikilo-aryl poliglikolowych eterów oraz substancji typu określonego w lit. a), stosowanych w środkach czystości dla żywności, napojów i przemyśle obróbki metali.

2. Ustęp 1 stosuje się do wyżej wymienionych substancji powierzchniowo czynnych, które wejdą na rynek po dniu 30 września 1983 r. jedynie wtedy, gdy mają wyższy poziom biodegradacji niż istniejące produkty tego samego zastosowania.

3. Użycie niejonowych substancji powierzchniowo czynnych, korzystających z tymczasowego wyłączenia wymienionego w ust. 1 i 2, nie mogą, w normalnych warunkach wykorzystania, być szkodliwe dla zdrowia człowieka lub zwierząt.

Artykuł 7a

1. Ustanawia się Komitet ds. Dostosowania do Postępu Technicznego Dyrektyw w sprawie Usuwania Barrier Technicznych w Handlu Detergentami, zwany dalej »Komite-tem«, składający się z przedstawicieli Państw Członkowskich, pod przewodnictwem przedstawiciela Komisji.

2. Komitet uchwała swój regulamin.

Artykuł 7b

1. W przypadku odwołania się to procedury określonej w niniejszym artykule, przewodniczący przedstawia sprawę Komitetowi z własnej inicjatywy lub na wniosek przedstawiciela Państwa Członkowskiego.

2. Przedstawiciel Komisji przedkłada Komitetowi projekt środków, które należy podjąć. Komitet wydaje swoją opinię na temat projektu w terminie, który może być określony przez przewodniczącego zależnie od stopnia pilności sprawy. Zgodnie z art. 148 ust. 2 Traktatu wymagana jest kwalifikowana większość głosów do wydania opinii przez Komitet.

Przewodniczący nie bierze udziału w głosowaniu.

3. a) Komisja przyjmie przewidziane środki, jeżeli są one zgodne z opinią Komitetu.
- b) Jeśli proponowane środki nie są zgodne z opinią Komitetu lub w przypadku braku opinii, Komisja niezwłocznie przedłoży Radzie wniosek w sprawie środków, jakie powinny zostać podjęte. Rada podejmuje decyzję kwalifikowaną większością głosów.

c) Jeśli Rada nie podejmie działań w ciągu 3 miesięcy od przedłożenia jej wniosku, Komisja przyjmie przewidziane środki.

Artykuł 7c

1. Zgodnie z procedurą ustanowioną w art. 7b,

— odniesienia do metod testowych w dyrektywach określonych w art. 4, jeżeli konieczne, uaktualnia się lub uzupełnia innymi odniesieniami do metod testowych ustanowionych w innych Państwach Członkowskich,

— metody referencyjne (test potwierdzający) w załącznikach do dyrektyw określonych w art. 4 zostają zmienione w celu dostosowania ich do postępu technicznego.

2. Dostosowania te nie powinny zmieniać w negatywnym znaczeniu wymogów biodegradacji substancji powierzchniowo czynnych, już ustanowionych zgodnie z art. 4.”

Artykuł 6

1. Państwa Członkowskie wprowadzą w życie przepisy niezbędne do wykonania niniejszej dyrektywy w ciągu osiemnastu miesięcy od jej ogłoszenia i niezwłocznie powiadomią o tym Komisję.

2. Państwa Członkowskie prześlą Komisji teksty przepisów prawa krajowego przyjętych w dziedzinach objętych niniejszą dyrektywą.

Artykuł 7

Niniejsza dyrektywa skierowana jest do Państw Członkowskich.

Sporządzono w Brukseli, dnia 31 marca 1982 r.

W imieniu Rady
P. DE KEERSMAEKER
Przewodniczący

ZAŁĄCZNIK

OZNACZENIE BIODEGRADACJI NIEJONOWYCH SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH

Metoda referencyjna (test potwierdzający)

ROZDZIAŁ 1

1.1. Definicja

Niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi w rozumieniu niniejszej dyrektywy są te środki powierzchniowo czynne, które po przepuszczeniu przez kationowe i anionowe wymiennicze jonowe są oznaczane jako związki reagujące z bizmutem (BiAS) zgodnie z procedurą analityczną opisaną w rozdziale 3.

1.2. Aparatura niezbędna do pomiarów

Do przeprowadzenia pomiaru wykorzystuje się małą instalację z czynnym osadem, pokazaną schematycznie na rysunku 1 i bardziej dokładnie na rysunku 2. Urządzenie to składa się ze zbiornika A na ściek syntetyczny, pompy dozującej B, zbiornika napowietrzającego C, osadnika D, pompy powietrznego podnośnika E do recyrkulacji osadu czynnego i naczynia F do zbierania oczyszczonego ścieku.

Zbiorniki A i F muszą być wykonane ze szkła lub odpowiedniego przezroczystego tworzywa sztucznego i mieć pojemność co najmniej 24 litry. Pompa B musi zapewniać stały przepływ ścieków syntetycznych do zbiornika napowietrzającego; zbiornik ten podczas normalnej operacji zawiera 3 litry mieszanki płynów. Spiekana kostka napowietrzania G jest zawieszana w zbiorniku C w wierzchołku stożka. Ilość powietrza wdmuchiwanego przez napowietrzacz musi być mierzona przy użyciu przepływomierza H.

1.3. Ścieki syntetyczne

W teście stosuje się ściek syntetyczny, który przygotowuje się w następujący sposób. Rozpuścić w litrze wody wodociągowej:

- 160 mg peptonu,
- 110 mg ekstraktu mięsnego,
- 30 mg mocznika $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,
- 7 mg chlorku sodowego NaCl ,
- 4 mg chlorku wapniowego, $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$,
- 2 mg siarczanu magnezowego, $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$,
- 28 mg fosforanu potasu dizasadowego K_2HPO_4

i 10 ± 1 mg BiAS.

BiAS ekstrahuje się z produktu, który ma być testowany, przy użyciu metody podanej w rozdziale 2. Każdego dnia przygotowuje się świeży syntetyczny ściek.

1.4. Przygotowanie próbek

1.4.1. Niepreparowane substancje powierzchniowo czynne są testowane w postaci oryginalnej. Zawartość BiAS musi być wcześniej określona w celu przygotowania syntetycznych ścieków (1.3).

1.4.2. Produkty gotowe są analizowane pod kątem zawartości BiAS, MBAS i mydeł. Należy je poddać ekstrakcji alkoholowej i wyodrębnieniu BiAS (patrz rozdział 2). Zawartość BiAS w ekstrakcie musi być znana w celu przygotowania syntetycznego ścieku.

1.5. Obsługiwanie sprzętu

Na początku napełnić zbiornik napowietrzający C i osadnik D ściekiem syntetycznym. Wysokość zbiornika D powinna być tak dobrana, aby objętość zawarta w zbiorniku napowietrzającym C wynosiła trzy litry. Zaszczepianie przebiega poprzez wprowadzenie 3 ml wtórnych ścieków dobrej jakości, świeżo zebranych, z zakładu obróbki ścieków zajmującego się w szczególności ściekami domowymi. Ścieki należy przetrzymywać w tlenowych warunkach w okresie między zebraniem a zastosowaniem. Następnie uruchomić aparat do napowietrzania G, pompa powietrznego podnośnika E i element dozujący B. Syntetyczny ściek musi przechodzić przez zbiornik napowietrzający C z szybkością jednego litra na godzinę; daje to średni czas retencji wynoszący trzy godziny.

Szybkość napowietrzania powinna być taka, by zawartość zbiornika C utrzymywana była stale w zawieszynie, przy zawartości rozpuszczonego tlenu równej co najmniej 2 mg/litr. Należy użyć właściwych metod zabezpieczających przed wytwarzaniem się piany. Nie wolno używać środków przeciwpieniących, które hamują działanie osadu czynnego lub zawierają BiAS. Pompa powietrznego podnośnika E musi być tak ustawiona, aby osad czynny z osadnika był w sposób ciągły i niezakłócony przenoszony do zbiornika napowietrzającego C. Osad, który zebrał się wokół górnej części zbiornika napowietrzającego C, na dnie osadnika D lub w obwodzie łączącym, należy ponownie wprowadzić do obiegu przynajmniej raz dziennie przy użyciu szczotki lub innych odpowiednich sposobów. Jeżeli osadu nie udaje się oddzielić, jego gęstość można zwiększyć przez dodanie porcji 2 ml 5 % roztworu chlorku żelaza, powtarzane w razie potrzeby.

Oczyszczony ściek z osadnika D trzymane są w zbiorniku F przez 24 godziny, po czym po dokładnym wymieszaniu pobierana jest próbka. Zbiornik F musi być dokładnie czyszczony.

1.6. Kontrola urządzeń pomiarowych

Zawartość BiAS (w mg/l) w ścieku syntetycznym określana jest bezpośrednio przed użyciem.

Zawartość BiAS (w mg/l) w oczyszczonym ścieku zebranym po 24 godzinach w naczyniu F powinna być oznaczona analitycznie przy użyciu tej samej metody, bezpośrednio po zebraniu: w przeciwnym razie próbki muszą być zakonserwowane, najlepiej przez zamrożenie. Stężenie musi być określone z dokładnością do 0,1 mg/l BiAS.

W celu sprawdzenia wydajności procesu, co najmniej dwa razy w tygodniu, mierzy się stopień chemicznego zapotrzebowania tlenu (COD) lub też rozpuszczony węgiel organiczny (DOC), zawarty w szklanych włóknach przefiltrowanych ścieków, zgromadzonych w zbiorniku F i w przefiltrowanych ściekach syntetycznych w zbiorniku A.

Redukcja COD lub DOC powinna spadać w sytuacji, kiedy uzyska się w miarę regularną dzienną degradację BiAS pod koniec okresu rozruchu przedstawionego na rysunku 3.

Zawartość suchej masy w osadzie czynnym znajdującym się w zbiorniku napowietrzającym powinna być oznaczana dwa razy w tygodniu w g/l. Jeżeli wynosi ona więcej niż 2,5 g/l, nadmiar osadu czynnego powinien być usunięty.

Test degradacji wykonywany jest w temperaturze pokojowej, utrzymującej się między 292 i 297 K (19–24 °C).

1.7. Obliczanie biodegradacji

Procentową degradację BiAS należy obliczać codziennie na podstawie zawartości BiAS, wyrażonej w mg/l, w syntetycznym ścieku i w odpowiadającym mu ścieku oczyszczonym zebranym w naczyniu F.

Liczby charakteryzujące degradację otrzymane w ten sposób należy przedstawiać graficznie, jak na rysunku 3.

Degradację BiAS należy obliczyć jako średnią arytmetyczną wielkości otrzymanych w ciągu 21 dni od zakończenia okresu rozruchu, w czasie których degradacja była regularna a urządzenie działało bezawaryjnie. W żadnym przypadku okres rozruchu nie powinien przekroczyć sześciu tygodni.

Wartości dziennej degradacji są obliczane do 0,1 %, lecz ostateczny rezultat podany jest w przybliżeniu do najbliższej liczby całkowitej.

W niektórych przypadkach pozwala się na zredukowanie częstotliwości pobierania próbek, lecz należy zebrać, co najmniej 14 wyników, w ciągu 21 dni, które następują po okresie rozruchu. Wyniki te powinno się wykorzystać przy obliczaniu średniej.

ROZDZIAŁ 2

WSTĘPNE PRZYGOTOWANIE PRODUKTÓW PODLEGAJĄCYCH TESTOWI

2.1. Uwagi wstępne

2.1.1. Przygotowanie próbek

Obrobka aktywnych niejonowych składników powierzchniowo czynnych i gotowe detergenty, wcześniejsza od oznaczania biodegradacji, w teście potwierdzającym to:

Produkty	Przygotowanie
Niejonowe substancje powierzchniowo czynne	Bez przygotowania
Gotowe detergenty	Ekstrakcja alkoholowa, a następnie oddzielenie niejonowych substancji powierzchniowo czynnych metodą wymiany jonowej

Celem ekstrakcji alkoholowej jest wyeliminowanie nierozpuszczalnych i nieorganicznych składników produktu handlowego, które w pewnych okolicznościach mogą zafałszować testu biodegradacji.

2.1.2. Procedura wymiany jonów

Wyizolowanie i oddzielenie aktywnych niejonowych środków powierzchniowo czynnych od mydeł, niejonowych i kationowych substancji powierzchniowo czynnych jest wymagane dla poprawnego przeprowadzenia testów biodegradacji.

Jest to osiągnięte przez technikę wymiany jonowej, przy użyciu przy użyciu makroporowatej żywicy jonowymiennej i odpowiednich eluentów, w celu częściowej elucji. Jednakże mydło anionowe i niejonowe substancje powierzchniowo czynne mogą być oddzielone w jednej procedurze.

2.1.3. Kontrola analityczna

Po homogenizacji oznacza się stężenia anionowych i niejonowych substancji powierzchniowo czynnych w detergencie, zgodnie z procedurami analitycznymi MBAS i BiAS. Zawartość mydeł jest oznaczana odpowiednią metodą analityczną.

Analiza produktów jest konieczna do obliczenia ilości, wymaganych do przygotowania, składników do testu biodegradacji.

Ilościowa ekstrakcja nie jest konieczna; jednakże co najmniej 80 % niejonowych substancji powierzchniowo czynnych powinno być ekstrahowanych. Zwykle uzyskuje się 90 % lub więcej.

2.2. Zasada

Z homogenicznej próbki (proszek, sucha pasta i suche ciecze) uzyskuje się wyciąg etanolu, który zawiera substancje powierzchniowo czynne, mydła i inne rozpuszczalne w alkoholu składniki próbki detergentu.

Wyciąg etanolu jest odparowywany do sucha, rozpuszczany w mieszaninie wody i izopropanolu, a uzyskany roztwór przechodzi przez mieszaninę silnie kwasowych kationowych wymienniczy i makroporowatych anionowych wymienniczy, podgrzaną do 323°K (50 °C). Taka temperatura jest konieczna do zapobieżenia wytrącaniu się tłuszczowych kwasów, które mogą być obecne w kwasowym środowisku.

Niejonowe substancje powierzchniowo czynne uzyskuje się z oczyszczonego roztworu przez odparowanie.

Kationowe substancje powierzchniowo czynne, które mogą zakłócać test degradacji i procedurę analityczną, są eliminowane przez wymienniczkę kationową umieszczoną powyżej wymienniczy anionowego.

2.3. Odczynniki chemiczne i wyposażenie

2.3.1. Woda dejonizowana

2.3.2. 95 % etanol (stężenie objętościowe) C₂H₅OH

(dopuszczalny denaturant: keton etylowo-metylowy lub metanol)

- 2.3.3. Mieszanina izopropanolu z wodą (50/50 stężenie objętościowe):
50 części objętościowych izopropanolu ($\text{CH}_3\text{CHOH-CH}_3$) i
50 części objętościowych wody (ppkt 2.3.1)
- 2.3.4. Roztwór wodorowęglanu amonu (60/40 stężenie objętościowe):
0,3 mola NH_4NCO_3 w 1000 ml mieszaniny izopropanolu i wody, składającej się z 60 części objętościowych izopropanolu i 40 części objętościowych wody (2.3.1)
- 2.3.5. Wymieniacz kationowy (KAT), silnie kwasowy, odporny na alkohol (50–100 Mesh)
- 2.3.6. Wymieniacz anionowy (AAT), makroporowaty, Merck Lewatit MP 7080 (70–150 Mesh) lub równoważny.
- 2.3.7. Kwas chlorowodorowy, 10 % wagowych HCl
- 2.3.8. 2000 ml o okrągłym dnie kolby ze szklaną zatyczką i chłodnicą zwrotną
- 2.3.9. Filtr ciśnieniowy, o 90 mm średnicy (podgrzewalny) dla bibuły filtracyjnej
- 2.3.10. 2000 ml kolba filtracyjna
- 2.3.11. Kolumny wymienniczy z ogrzewaną osłoną i kranem: wewnętrzna rura, o średnicy 60 mm i wysokości 450 mm (rysunek 4)
- 2.3.12. Kąpiel wodna
- 2.3.13. Suszarka próżniowa
- 2.3.14. Termostat
- 2.3.15. Wyparka obrotowa

2.4. Przygotowanie ekstraktu i oddzielenie niejonowych środków powierzchniowo czynnych

2.4.1. Przygotowanie ekstraktu

Ilość środków powierzchniowo czynnych potrzebnych do testu degradacji wynosi około 25 g BiAS.

Przy przygotowywaniu ekstraktów do testów degradacji, ilość produktu, jaką należy użyć, powinna zostać ograniczona do maksimum 2000 g. Dlatego może wystąpić konieczność przeprowadzenia tej operacji dwa lub więcej razy w celu uzyskania ilości wystarczającej do testów degradacji. Doświadczenie pokazało, że przeprowadzenie kilku małych ekstrakcji jest korzystniejsze niż jedna duża ekstrakcja.

2.4.2. Izolacja składników rozpuszczalnych w alkoholu

Dodać 250 g syntetycznego detergentu, który ma zostać poddany analizie, do 1 250 ml etanolu, ogrzać mieszaninę do punktu wrzenia i mieszając gotować pod chłodnicą zwrotną przez godzinę. Przepuścić gorący roztwór alkoholowy przez gruboporowaty filtr próżniowy podgrzany do 323 K (50 °C) i szybko przefiltrować. Należy umyć kolbę i filtr ssący, 200 ml objętością gorącego alkoholu. Należy zebrać przesącz i popłuczyny w kolbie filtrującej.

W przypadku past lub produktów ciekłych, które mają być poddane analizie, upewnić się, że próbka zawiera nie więcej niż 25 g anionowych substancji powierzchniowo czynnych i 35 g mydeł. Odparować zważoną próbkę do sucha. Należy rozpuścić pozostałość w 500 ml etanolu i postępować wg powyższych wskazówek.

W przypadku proszków o małej gęstości względnej (< 300 g/l) zaleca się zwiększyć proporcję etanolu do próbki do 20: 1.

Odparować przesącz etanolowy do całkowitej suchości, najlepiej przy użyciu wyparki rotacyjnej. Powtórzyć operację, jeżeli duża ilość ekstraktu jest wymagana. Rozpuścić osad w 5000 ml mieszaniny izopropanolu z wodą.

2.4.3. Przygotowanie kolumn jonowymiennych

Kolumna kationo-wymienna

Należy umieścić 600 ml żywicy wymiennicza kationowego (2.3.5) w zlewce 3000 ml i przykryć, dodając 2000 ml kwasu chlorowodorowego (2.3.7). Następnie pozostawiamy na co najmniej 2 godziny, od czasu do czasu mieszając. Zlewamy kwas i przenosimy żywicę do kolumny (2.3.11) poprzez dejonizację wody. Kolumna powinna zawierać zatyczkę z waty szklanej. Należy umyć kolumnę za pomocą zdejonizowanej wody z prędkością 10–30 ml/min, aż do momentu, kiedy eluent nie zawiera chlorku. Wypieramy wodę z 2000 ml mieszaniny izopropanolu i wody (2.3.3) z prędkością 10–30 ml/min. Kolumna wymiennicza jest teraz gotowa do działania.

Kolumna aniono-wymienna

Należy umieścić 600 ml żywicy wymiennicza anionowego (2.3.6) w zlewce i przykryć, dodając 2000 ml zdejonizowanej wody. Pozostawiamy żywicę na co najmniej 2 godziny do spęcznienia. Przenosimy żywicę do kolumny za pomocą zdejonizowanej wody. Kolumna powinna zawierać zatyczkę z waty szklanej.

Należy umyć kolumnę za pomocą 0,3 M roztworu wodorowęglanu amonu (2.3.4) aż do momentu uwolnienia się chlorku. Wymaga to około 5000 ml roztworu. Przemyc ponownie za pomocą 2000 ml zdejonizowanej wody. Wyprzeć wodę z 2000 ml mieszaniny izopropanolu i wody (2.3.3) z szybkością 10–30 ml/min. Kolumna wymiennicza jest teraz w postaci zasadowej i jest gotowa do działania.

2.4.4. Procedura wymiany jonów

Należy połączyć kolumnę wymiennicza, w taki sposób, aby kolumna wymiennicza kationowego była umieszczona na górze kolumny wymiennicza anionowego. Podgrzewać kolumny wymienniczy do 323 K (50 °C), używając sterownika termostatu. Ogrzać 5000 ml roztworu uzyskanego w ppkt 2.4.2 do 333 K (60 °C) i przepuścić roztwór przez połączenie wymienniczy z prędkością 20 ml/min. Należy umyć kolumny za pomocą gorącej mieszaniny izopropanolu i wody (2.3.3).

W celu uzyskania niejonowych środków powierzchniowo czynnych, połączyć filtrat i ciecz z przemycania i odparować do sucha, najlepiej przy użyciu obrotowego aparatu wyparnego. Osad zawiera BiAS. Dodawać wodę dejonizowaną aż do otrzymania określonej objętości i oznaczyć w niewielkiej porcji roztworu zawartość BiAS tak, jak w metodzie opisanej w pkt 3.3. Roztwór tego używa się jako roztworu mianowanego niejonowych substancji powierzchniowo czynnych w teście degradacji. Roztwór należy przechowywać w temperaturze poniżej 278 K (5 °C).

2.4.5. Regeneracja żywic wymienniczy jonowych

Wymiennicz kationowy wyrzuca się po użyciu.

Żywica wymiennicza anionowego jest regenerowana poprzez przepuszczanie około 5000–6000 ml roztworu wodorowęglanu amonu (2.3.4) przez kolumnę z szybkością przepływu około 10 ml/min, aż eluat jest wolny od anionowych substancji powierzchniowo czynnych (próba z błękitem metylenowym). Następnie należy przepuścić przez wymiennicz anionowy 2000 ml mieszaniny izopropanolu z wodą (2.3.3) w celu przemycia. Wymiennicz anionowy jest ponownie gotowy do działania.

ROZDZIAŁ 3

OZNACZENIE NIEJONOWEGO ŚRODKA POWIERZCHNIOWO CZYNNEGO W ROZTWORACH UŻYWANYCH W TESTACH BIODEGRADACJI

3.1. Zasada

Środki powierzchniowo czynne są zatężane i wyodrębniane przez odpędzanie gazem. Ilość niejonowej substancji powierzchniowo czynnej w użytej próbce powinna się mieścić w granicach 250–800 µg.

Usuwana substancja powierzchniowo czynna rozpuszcza się w octanie etylu.

Po oddzieleniu faz i odparowaniu rozpuszczalnika, niejonowa substancja powierzchniowo- czynna wytrąca się w roztworze wodnym stosując zmodyfikowany odczynnik Dragendorffa ($\text{KBiJ}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{lodowaty kwas octowy}$).

Osad odsąca się, przemywa lodowatym kwasem octowym i rozpuszcza w roztworze winianu amonowego. Bizmut zawarty w roztworze jest miareczkowany potencjometrycznie roztworem pirolidynoditio-karbaminianu przy pH 4–5 i przy użyciu gładkiej wskaźnikowej elektrody platynowej oraz kalomelowej lub chlorosrebrnej elektrody odniesienia.

Metodę tę można stosować do niejonowych substancji powierzchniowo czynnych zawierających 6–30 grup alkileno-tlenkowych.

Wynik miareczkowania należy pomnożyć przez współczynnik empiryczny wynoszący 54 w celu przeliczenia na substancję referencyjną, nonylofenol skondensowany z 10 molami tlenu etylenu (NP 10).

3.2. Odczynniki i wyposażenie

Odczynniki należy przygotować w wodzie dejonizowanej.

3.2.1. Czysty octan etylu, świeżo przedestylowany.

3.2.2. Wodorowęglan sodowy (NaHCO_3) czda

3.2.3. Rozcieńczony kwas chlorowodorowy [20 ml stężonego kwasu (HCl) rozcieńczone do 1000 ml wodą]

3.2.4. Metanol czda, świeżo przedestylowany, przechowywany w szklanej butelce

3.2.5. Purpura bromokrezolowa, 0,1 g w 100 ml metanolu

3.2.6. Odczynnik do wytrącania: mieszanina dwóch objętości roztworu A i jednej objętości roztworu B. Mieszanina jest przechowywana w brązowej butelce i może być używana w czasie jednego tygodnia po zmieszaniu.

3.2.6.1. Roztwór A

Rozpuścić 1,7 g azotanu bizmutu czda ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) w 20 ml lodowatego kwasu octowego i dopełnić do 100 ml wodą. Następnie rozpuścić 65 g jodku potasu czda w 200 ml wody. Zmieszać te dwa roztwory w kolbie miarowej o pojemności 1000 ml, dodać 200 ml lodowatego kwasu octowego (3.2.7) i dopełnić do 1000 ml wodą.

3.2.6.2. Roztwór B

Rozpuścić 290 g chlorku baru ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) czda w 1000 ml wody.

3.2.7. Lodowaty kwas octowy 99–100 % (mniejsze stężenia są nieprzydatne).

3.2.8. Roztwór winianu amonu: zmieszać 12,4 g kwasu winowego czda z 12,4 ml roztworu amoniaku czda ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) i dopełnić do 1000 ml wodą (lub użyć równoważną ilość winianu amonu czda).

3.2.9. Rozcieńczony roztwór amoniaku: 40 ml roztworu amoniaku ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) rozcieńczone do 1000 ml wodą.

3.2.10. Wzorcowy bufor octanowy: rozpuścić w zlewce 40 g stałego wodorotlenku sodu czda w 500 ml wody i pozostawić do ochłodzenia. Dodać 120 ml lodowatego kwasu octowego (3.2.7). Dokładnie wymieszać, schłodzić i przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 ml. Dopełnić kolbę wodą do kreski.

3.2.11. Roztwór pirolidynoditio-karbaminianu: (znany jako roztwór karbaminianu) rozpuścić 103 mg pirolidynoditio-karbaminianu sodowego ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w około 500 ml wody, dodać 10 ml alkoholu n-amyłowego czda i 0,5 g NaHCO_3 czda, i dopełnić do 1000 ml wodą.

3.2.12. Roztwór siarczanu miedzi (do mianowania z 3.2.11)

Roztwór podstawowy

Zmieszać 1,249 g siarczanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) czda z 50 ml 0,5 M kwasu siarkowego i dopełnić wodą do 1000 ml.

Roztwór standardowy

Zmieszać 50 ml roztworu podstawowego z 10 ml 0,5 M H_2SO_4 i dopełnić wodą do 1000 ml.

3.2.13. Chlorek sodowy czda

- 3.2.14. Urządzenie do oddzielania gazu (patrz rysunek 5).
Średnica wtopionego krążka musi być taka sama jak wewnętrzna średnica cylindra.
- 3.2.15. Rozdzielacz, 250 ml.
- 3.2.16. Mieszadło magnetyczne z magnesem 25–30 mm.
- 3.2.17. Tygiel Goocha, średnica perforowanej podstawy = 25 mm, typ G 4.
- 3.2.18. Okrągłe sączi z włókna szklanego o średnicy 27 mm, średnica włókien szklanych 0,5–1,5 μm .
- 3.2.19. Dwie kolby ssawkowe z łącznikami i kołnierzami gumowymi, o pojemności odpowiednio 500 i 250 ml.
- 3.2.20. Potencjometr rejestrujący wyposażony w gładką wskaźnikową elektrodę platynową, oraz kalomelową lub chlorosrebrną elektrodę odniesienia z zakresem 250 mV, z automatyczną biuretą o pojemności 20–25 ml lub alternatywnym wyposażeniem ręcznym.

3.3. **Metoda**

3.3.1. *Zatężenie i oddzielenie substancji powierzchniowo czynnej*

Przefiltrować wodną próbkę przez jakościową bibułę filtracyjną. Odcłać pierwsze 100 ml filtratu.

Do aparatu do odpędzania, wcześniej przepłukanego octanem etylu, wprowadzić zmierzoną próbkę, tak aby zawierała 250–800 μg niejonowej substancji powierzchniowo czynnej.

W celu uzyskania lepszego oddzielenia dodać 100g chlorku sodu i 5g ditlenku sodu.

Jeżeli objętość próbki przekracza 500 ml, sole dodać w postaci stałej do aparatu do odpędzania i rozpuścić przez przepuszczenie azotu lub powietrza.

Jeżeli używa się próbki o mniejszej objętości, rozpuścić sole w 400 ml wody i następnie dodać do aparatu do odpędzania.

Dodać wodę tak, aby podnieść jej poziom do górnego kranu.

Ostrożnie dodać 100 ml octanu etylu ponad wodę.

Napełnić płuczkę w linii gazowej (azot lub powietrze) do wysokości dwóch trzecich octanem etylu.

Przepuszczać strumień gazu z szybkością 30–60 l/godz. przez aparat; zaleca się podłączenie rotametri. Szybkość napowietrzania należy na początku zwiększać stopniowo. Szybkość przepływu gazu musi być tak dobrana, aby fazy pozostały oddzielone w sposób wyraźny w celu zmniejszenia do minimum mieszania się faz i rozpuszczania octanu etylu w wodzie. Przerwać przepływ gazu po pięciu minutach.

Jeżeli objętość fazy organicznej uległa zmniejszeniu o więcej niż 20 % z powodu rozpuszczenia w wodzie, sublacja musi zostać powtórzona ze zwróceniem szczególnej uwagi na szybkość przepływu gazu.

Złąć fazę organiczną do rozdzielacza. Przenieść z powrotem do aparatu flotacyjnego tę ilość wody pochodzącej z fazy wodnej, jaka pozostała w rozdzielaczu; powinno jej być zaledwie kilka ml. Przesączyć fazę octanu etylu przez suchy bibułowy sączeć jakościowy do zlewki 250 ml.

Wprowadzić następne 100 ml octanu etylu do aparatu flotacyjnego i ponownie przepuszczać azot lub powietrze w ciągu pięciu minut. Odciągnąć fazę organiczną do rozdzielacza użytego do pierwszego oddzielenia, odrzucić fazę wodną i przepuścić fazę organiczną przez ten sam sączeć, przez który została przesączona pierwsza porcja octanu etylu. Przepłukać zarówno rozdzielacz jak i sączeć około 20 ml octanu etylu.

Odparować ekstrakt w octanie etylu do sucha na łaźni wodnej (pod wyciągiem). Skierować łagodny strumień powietrza nad powierzchnię roztworu, aby przyspieszyć odparowanie.

3.3.2. *Wytrącanie i odsączanie*

Rozpuścić suchy osad otrzymany zgodnie z pkt 3.3.1 w 5 ml etanolu, dodać 40 ml wody i 0,5 ml rozcieńczonego HCl (3.2.3) i mieszać mieszaninę za pomocą mieszadła magnetycznego.

Do tego roztworu dodać 30 ml środka wytrącającego (3.2.6) z cylindra miarowego. Osad wytrąca się po powtórnych zamieszaniu. Po mieszaniu przez 10 minut pozostawić mieszaninę do odstania przez co najmniej pięć minut.

Odsączyć mieszaninę przez tygiel Goocha, którego dno pokryte jest sączkiem z włókna szklanego. Najpierw należy przemyć sączek przy działającym ssaniu, używając około 2 ml lodowatego kwasu octowego. Następnie dokładnie przemyć zlewkę, magnes i tygiel lodowatym kwasem octowym, którego potrzeba na ten cel około 40–50 ml. Nie jest konieczne ilościowe przenoszenie osadu przywierającego do ścianek zlewki na sączek, ponieważ roztwór osadu do miareczkowania przenosi się z powrotem do zlewki, w której przeprowadzono strącenie i pozostałości osadu ulegną wtedy rozpuszczeniu.

3.3.3. Rozpuszczenie wytrąconego osadu

Rozpuścić osad w tyglu do odsączania, dodając gorący roztwór winianu amonowego (około 80 °C, 353 K), (3.2.8) w trzech porcjach, po 10 ml każda. Pozostawić każdą porcję w tyglu przez kilka minut przed odciążeniem przez filtr do kolby za pomocą ssania.

Przenieść zawartość kolby ssawkowej do zlewki użytej do wytrącania. Sflukać ścianki zlewki następnymi 20 ml roztworu winianu w celu rozpuszczenia pozostałości osadu.

Starannie przemyć tygiel, łącznik i kolbę ssawkową 150–200 ml wody oraz przenieść z powrotem wodę z przemywania do zlewki użytej do wytrącania.

3.3.4. Miareczkowanie

Mieszać roztwór za pomocą mieszała magnetycznego (3.2.16), dodać kilka kropel purpury bromokrezolowej (3.2.5) i dodawać roztwór rozcieńczonego amoniaku (3.2.9) aż do zmiany koloru na fioletowy (roztwór jest słabo kwaśny ze względu na pozostałości kwasu octowego użytego do przemywania).

Następnie dodać 10 ml wzorcowego buforu octanowego, zanurzyć elektrody w roztworze i miareczkować potencjometrycznie mianowanym roztworem karbaminianu (3.2.11), utrzymując koniec biurety w roztworze.

Szybkość miareczkowania nie powinna przekroczyć 2 ml/min.

Punkt końcowy wyznacza przecięcie stycznych do dwóch gałęzi krzywej potencjału. Niekiedy będzie można zauważyć, że przecięcie w krzywej potencjału staje się płaskie; można to wyeliminować przez staranne wyczyszczenie elektrody platynowej (przez polerowanie papierem ściernym).

3.3.5. Próby ślepe

W tym samym czasie należy przeprowadzić oznaczenie ślepe według całej procedury z 5 ml metanolu i 40 ml wody, zgodnie z wytycznymi zawartymi w pkt 3.3.2. Miareczkowanie ślepe powinno wynieść poniżej 1 ml, w przeciwnym razie jest podejrzana czystość odczynników (3.2.3–3.2.7–3.2.8–3.2.9–3.2.10), szczególnie zawartość w nich metali ciężkich i muszą one zostać wymienione. Próba ślepa musi być brana pod uwagę przy obliczaniu wyników.

3.3.6. Sprawdzenie miana roztworu „karbaminianu”

Oznaczyć miano roztworu karbaminianu w dniu użycia. Aby tego dokonać, zmiareczkować 10 ml roztworu siarczanu miedzi (3.2.12) roztworem karbaminianu po dodaniu 100 ml wody i 10 ml wzorcowego buforu octanowego (3.2.10). Jeżeli użyta ilość wynosi „a” ml, miano wynosi:

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

i wszystkie wyniki miareczkowań należy mnożyć przez to miano.

3.4. Obliczanie wyników

Każda niejonowa substancja powierzchniowo czynna ma swoje własne miano, zależne od jego składu, szczególnie od długości łańcucha tlenków alkenów. Stężenie niejonowej substancji powierzchniowo czynnej wyraża się w odniesieniu do substancji wzorcowej – nonylofenu z 10 jednostkami tlenu etylenu (NP 10) – dla którego współczynnik konwersji wynosi 0,054.

Stosując ten współczynnik, ilość substancji powierzchniowo czynnej obecnej w próbce wyraża się jako mg substancji równoważnej NP 10:

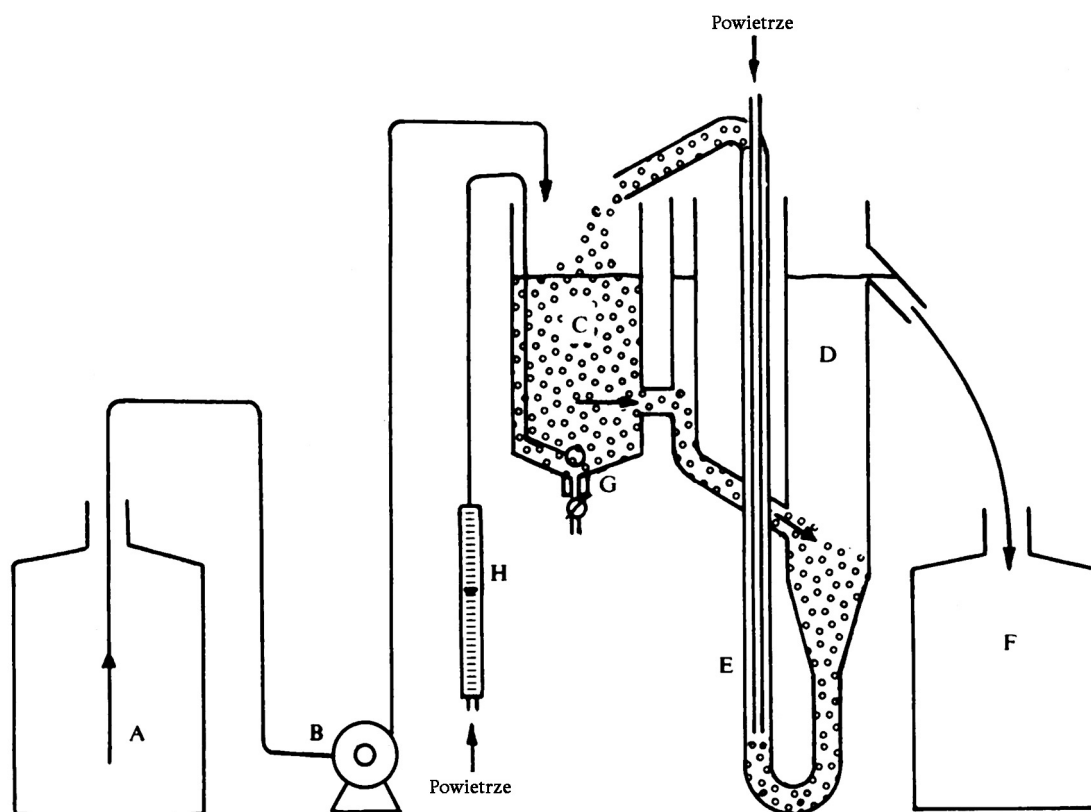
$$(b-c) \cdot f \cdot 0,054 = \text{mg niejonowej substancji powierzchniowo czynnej jako NP 10}$$

gdzie: b = objętość roztworu karbaminianu zużyta przez próbkę (ml),
c = objętość roztworu karbaminianu zużyta przez ślepą próbkę (ml),
f = miano roztworu karbaminianu.

3.5. Sposób prezentowania wyników

Wyniki podać w mg/l NP 10 z dokładnością do 0,1.

Rysunek 1



A. Zbiornik na ściek syntetyczny

B. Urządzenie dozujące

C. Komora napowietrzania (pojemność trzy litry)

D. Osadnik

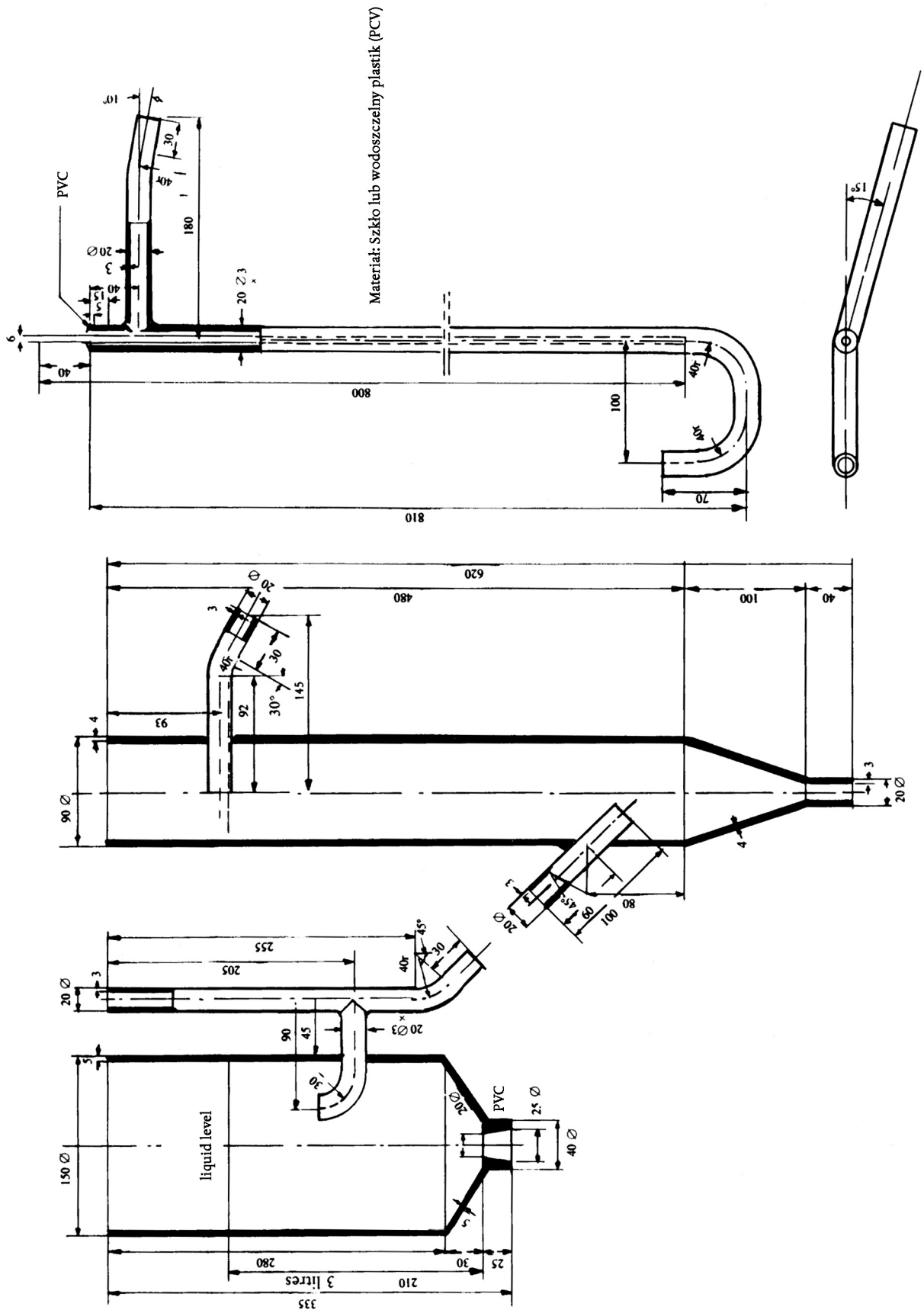
E. Pompa powietrznego podnośnika

F. Kolektor

G. Kostka napowietrzająca

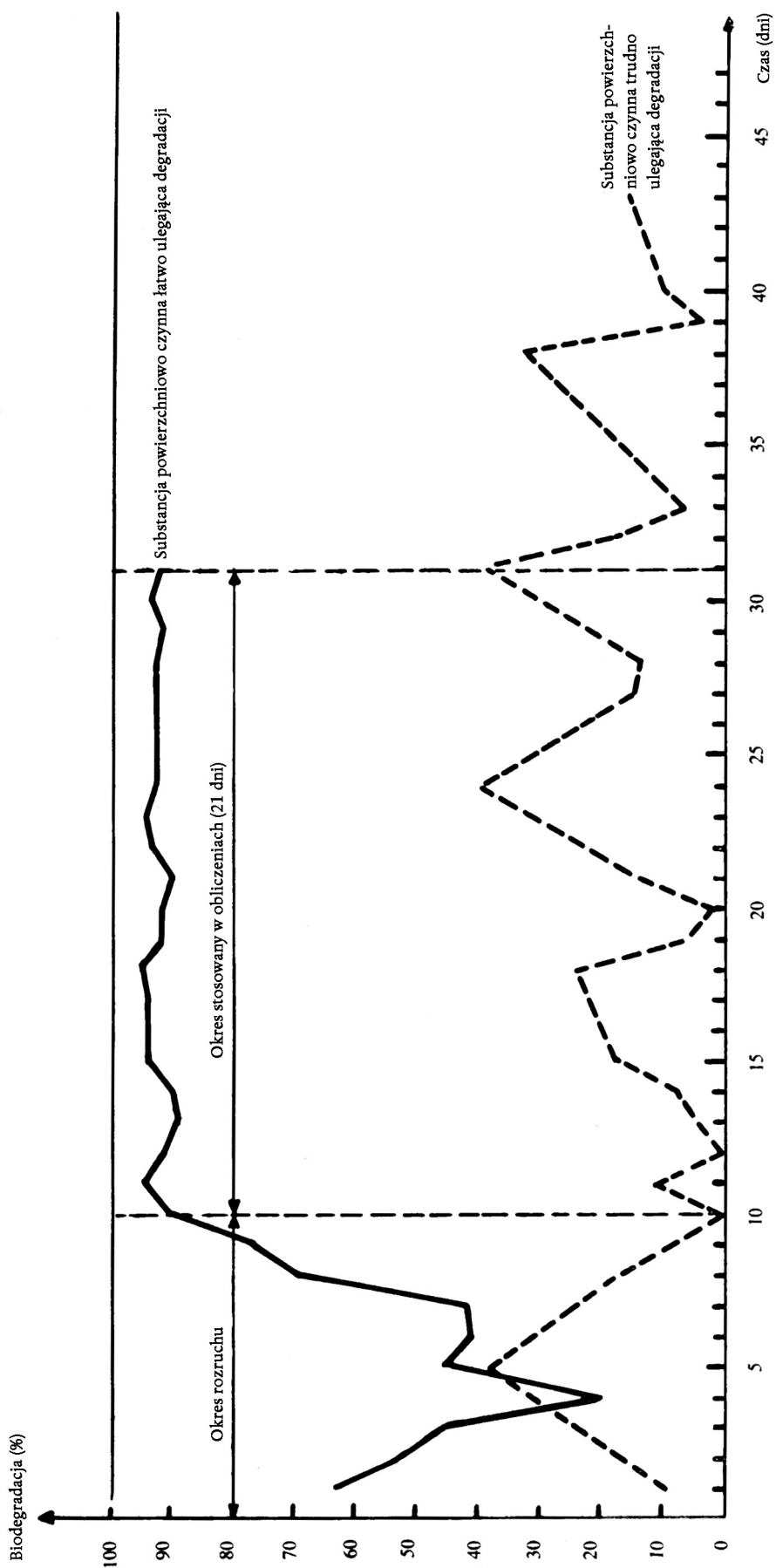
H. Miernik przepływu powietrza

Rysunek 2



Rysunek 3

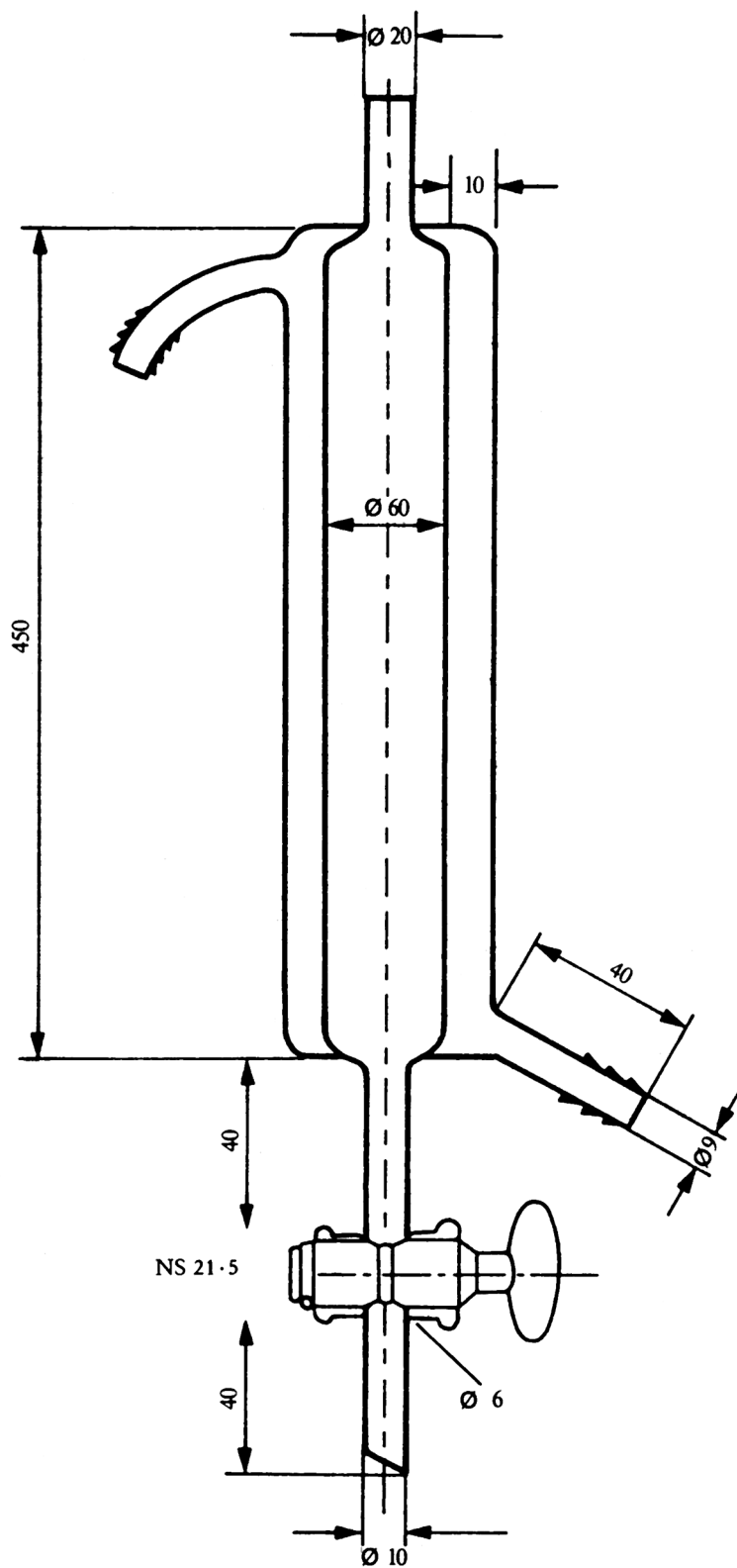
Obliczanie biodegradacji – test potwierdzający



Rysunek 4

Ogrzana kolumna wymiany

(Rozmiary w milimetrach)



Rysunek 5

Urządzenie do oddzielania gazu

(Rozmiary w milimetrach)

