

382L0242

22.4.82

EUROPEISKA GEMENSKAPERNAS OFFICIELLA TIDNING

Nr L 109/1

RÅDETS DIREKTIV

av den 31 mars 1982

om tillnärmning av medlemsstaternas lagstiftning om testmetoder för icke-joniska ytaktiva ämnens biologiska nedbrytbarhet och om ändring i direktiv 73/404/EEG

(82/242/EEG)

EUROPEISKA GEMENSKAPERNAS RÅD HAR ANTAGIT
DETTA DIREKTIV

direktiv 73/405/EEG av den 22 november 1973 om tillnärmning av medlemsstaternas lagstiftning om testmetoder för anjoniska ytaktiva ämnens biologiska nedbrytbarhet⁽⁵⁾ föreskrivs om sådana metoder och om toleransgränser för anjoniska ytaktiva ämnen.

med beaktande av Fördraget om upprättandet av Europeiska ekonomiska gemenskapen, särskilt artikel 100 i detta,

med beaktande av kommissionens förslag⁽¹⁾,

med beaktande av Europaparlamentets yttrande⁽²⁾,

med beaktande av Ekonomiska och sociala kommitténs yttrande⁽³⁾, och

För att göra det möjligt för medlemsstaterna att fastställa graden av biologisk nedbrytbarhet hos icke-joniska ytaktiva ämnen är det lämpligt att utnyttja testmetoder som redan används för detta ändamål i vissa medlemsstater. Vid en eventuell tvist måste den biologiska nedbrytbarheten testas med en gemensam referensmetod.

med beaktande av följande:

De testmetoder som tillämpas i medlemsstaterna är i vissa avseenden olika trots att de tjänar samma ändamål, vilket negativt påverkar den gemensamma marknadens funktion.

I artikel 4 i rådets direktiv 73/404/EEG av den 22 november 1973 om tillnärmning av medlemsstaternas lagstiftning om tvätt- och rengöringsmedel⁽⁴⁾ anges att direktiv skall antas som innehåller bestämmelser om testmetoder och relevanta toleransgränser, för att möjliggöra tillämpning av kraven i det direktivet. I rådets

För tillnärmningen av medlemsstaternas lagar om tvätt- och rengöringsmedel bör lämpliga toleransgränser för mätning av biologisk nedbrytbarhet fastställas enligt artikel 4 i rådets direktiv 73/404/EEG, som ett skydd mot sådana otillförlitligheter i testmetoderna som skulle kunna leda till avslagsbeslut med avsevärda ekonomiska konsekvenser. Ett beslut om avslag får därför fattas endast om de resultat som uppnås med tillämpning av en analysmetod enligt artikel 2 visar en biologisk nedbrytbarhet som understiger 80 %.

⁽¹⁾ EGT nr C 104, 28.4.1980, s. 112.

⁽²⁾ EGT nr C 197, 4.8.1980, s. 66.

⁽³⁾ EGT nr C 310, 30.11.1981, s. 7.

⁽⁴⁾ EGT nr L 347, 17.12.1973, s. 51.

⁽⁵⁾ EGT nr L 347, 17.12.1973, s. 53.

För närvarande måste små mängder av vissa icke-joniska ytaktiva ämnen med låg biologisk nedbrytbarhet användas för vissa ändamål, på grund av tekniska problem och för att förhindra andra oönskade effekter på hälsan och miljön. I framtiden måste användningen av dessa ytaktiva ämnen med låg biologisk nedbrytbarhet kunna omprövas med hänsyn till den tekniska utvecklingen.

Den tekniska utvecklingen kräver en snabb anpassning av de tekniska krav som anges i direktiven om tvätt- och rengöringsmedel. För att underlätta genomförandet av åtgärder i detta syfte bör ett förfarande fastställas för ett nära samarbete mellan medlemsstaterna och kommissionen i en kommitté för anpassning till den tekniska utvecklingen av direktiven om undanröjande av tekniska hinder för handeln med tvätt- och rengöringsmedel.

HÄRIGENOM FÖRESKRIVS FÖLJANDE.

Artikel 1

Detta direktiv avser metoder för att testa den biologiska nedbrytbarheten hos sådana icke-joniska ytaktiva ämnen i tvätt- och rengöringsmedel som avses i artikel 1 i direktiv 73/404/EEG.

Artikel 2

Enligt bestämmelserna i artikel 4 i direktiv 73/404/EEG skall medlemsstaterna förbjuda att tvätt- och rengöringsmedel släpps ut på marknaden eller används inom deras territorier, om medlen innehåller icke-joniska ytaktiva ämnen med lägre biologisk nedbrytbarhet än 80 %, fastställd enligt någon av följande metoder:

- OECD-metoden, publicerad i OECDs tekniska rapport av den 11 juni 1976 med titeln "Proposed Method for the Determination of the Biodegradability of Surfactants used in Synthetic Detergents".
- Den metod som används i Tyskland, fastställd genom "Verordnung Über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln" av den 30 januari 1977, publicerad i *Bundesgesetzblatt* 1977, del I, s. 244, och som beskrivs i förordningen den 18 juni 1980 om

ändring i den nämnda förordningen, publicerad i *Bundesgesetzblatt* 1980, del I, s. 706.

- Den metod som används i Frankrike och som godkänts genom förordningen den 28 december 1977, publicerad i *Journal officiel de la Republique francaise* av den 18 januari 1978 och experimentstandarden T 73-270 mars 1974, utgiven av Association francaise de normalisation (AFNOR).
- Den metod som används i Storbritannien och som går under benämningen "Porous Pot Test", enligt beskrivningen i Technical Report nr 70/1978, utgiven av Water Research Centre.

Artikel 3

I enlighet med det förfarande som fastställts i artikel 5.2 i direktiv 73/404/EEG skall laboratorieutlåtandet om icke-joniska ytaktiva ämnen baseras på den referensmetod (kontrollprov) som beskrivs i bilagan till detta direktiv.

Artikel 4

De ändringar som erfordras för anpassning av bilagan till den tekniska utvecklingen skall antas enligt det förfarande som fastställts i artikel 7b i direktiv 73/404/EEG.

Artikel 5

Följande artiklar skall infogas i direktiv 73/404/EEG:

"Artikel 2a

1. Till och med den 31 mars 1986:
 - a) Får medlemsstaterna undanta följande produkter från kraven i artikel 2 punkt 1: lågskummande alkenoxidadditiv till sådana ämnen som alkoholer, alkylfenoler, glykoler, polyoler, fettsyror, amider eller aminer, vilka används i diskmedel.
 - b) Skall kraven i artikel 2 punkt 1 inte gälla alkaliresistenta, terminalt blockerade alkyl- och alkylaryl-polyglykoletrar och ämnen av den typ som anges i punkt a), vilka används som rengöringsmedel inom livsmedels-, dryckes- och metallbearbetningsindustrin.
2. Punkt 1 skall gälla för ovannämnda icke-joniska ytaktiva ämnen som kommer ut på marknaden efter den 30 september 1983 endast om ämnas

biologiska nedbrytbarhet är högre än nedbrytbarheten hos befintliga produkter för samma ändamål.

3. De icke-joniska ytaktiva ämnen som omfattas av det tidsbegränsade undantaget enligt punkt 1 och 2 får inte medföra hälsofara för människor eller djur vid normal användning.

Artikel 7a

1. En kommitté skall tillsättas för en anpassning till den tekniska utvecklingen av direktiven om undanröjande av handelshinder inom tvätt- och rengöringsmedelssektorn, i det följande kallad 'kommittén'. Den skall bestå av företrädare för medlemsstaterna under ordförandeskap av en företrädare för kommissionen.

2. Kommittén skall fastställa sina egna procedur-regler.

Artikel 7b

1. När det förfarande som avses i denna artikel skall tillämpas, skall ärendet hänföras till kommittén av dess ordförande på dennes eget initiativ eller på begäran från en företrädare för en medlemsstat.

2. Kommissionens företrädare skall till kommittén lämna ett förslag till de åtgärder som skall vidtas. Kommittén skall yttra sig över förslaget inom en viss tid som bestäms av ordföranden med beaktande av hur angeläget ärendet är. Beslut som fattas med kvalificerad majoritet enligt artikel 148.2 i fördraget skall krävas innan kommittén avger sitt yttrande.

Ordföranden skall inte rösta.

3. a) Kommissionen skall besluta om de föreslagna åtgärderna om de överensstämmer med kommitténs yttrande.

b) Om de föreslagna åtgärderna inte överensstämmer med kommitténs yttrande, eller något yttrande inte har avgetts, skall kommissionen utan dröjsmål till rådet lämna ett förslag till de åtgärder som skall beslutas. Rådet skall besluta med kvalificerad majoritet.

c) Om rådet inte har beslutat inom tre månader efter den dag då förslaget överlämnades, skall de föreslagna åtgärderna beslutas av kommissionen.

Artikel 7c

1. Enligt det förfarande som fastställs i artikel 7b,

— kall hänvisningarna till testmetoder i de direktiv som avses i artikel 4 när det behövs aktualiseras eller kompletteras med nya hänvisningar till testmetoder som är vedertagna i andra medlemsstater,

— skall referensmetoderna (kontrollproven) i bilagorna till de direktiv som avses i artikel 4 ändras, så att de anpassas till den tekniska utvecklingen.

2. Dessa anpassningar får inte innebära en lindring av kraven på ytaktiva ämnens biologiska nedbrytbarhet, vilka redan fastställts i enlighet med artikel 4."

Artikel 6

1. Medlemsstaterna skall sätta i kraft de bestämmelser som är nödvändiga för att följa detta direktiv inom arton månader från dagen för anmälan. De skall genast underätta kommissionen om detta.

2. Medlemsstaterna skall till kommissionen överlämna texterna till bestämmelser i nationell lagstiftning som de antar inom det område som omfattas av detta direktiv.

Artikel 7

Detta direktiv riktar sig till medlemsstaterna.

Utfärdat i Bryssel den 31 mars 1982.

På rådets vägnar

P. de KEERSMAEKER

Ordförande

BILAGA

BESTÄMNING AV DEN BIOLOGISKA NEDBRYTBARHETEN HOS ICKE-JONISKA YTAKTIVA ÄMNEN

Referensmetod (kontrollprov)

KAPITEL 1

1.1 Definition

I detta direktiv avses med icke-joniska ytaktiva ämnen sådana ytaktiva ämnen som efter att ha passerat genom katjonaktiva och anjonaktiva jonbytare fastställts vara vismutaktiva ämnen (BiAS) enligt det analysförfarande som beskrivs i kapitel 3.

1.2 Erforderlig mätutrustning

Mätmetoden utnyttjar en liten aktivslam-anläggning som visas i figur 1 och mer detaljerat i figur 2. Utrustningen består av ett lagringskärl A för syntetiskt avloppsvatten, doseringspump B, luftningskärl C, sedimenteringskärl D, luftpump E för återföring av det aktiva slammet samt kärl F för uppsamling av det behandlade avloppsvattnet.

Kärln A och F måste vara av glas eller lämplig plast och rymma minst 24 liter. Pump B måste ge ett konstant flöde syntetiskt avloppsvatten till luftningskärlet, vilket under normal drift innehåller 3 liter blandad vätska. En sintrad luftningskub G är upphängd i kärl C vid den koniska delens spets. Den luftmängd som blåses genom luftaren skall kontrolleras med en flödesmätare H.

1.3 Syntetiskt avloppsvatten

För provningen används syntetiskt avloppsvatten. Lös upp följande ämnen per liter vattenledningsvatten:

160 mg pepton

110 mg köttextrakt

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

7 mg natriumklorid NaCl

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

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

28 mg dikaliumvätefosfat K_2HPO_4 och

10 mg \pm 1 mg BiAS

BiAS extraheras från den produkt som skall testas med den metod som anges i kapitel 2. Nytt syntetiskt avloppsvatten skall beredas varje dag.

1.4 Beredning av prover

1.4.1 Enkla ytaktiva ämnen kan analyseras i sitt ursprungliga tillstånd. Halten BiAS måste fastställas för att kunna bereda det syntetiska avloppsvattnet (1.3).

1.4.2 Formulerade produkter analyseras med avseende på halten av BiAS, MBAS och tvål. Dessa skall alkoholextraheras och BiAS skall avskiljas (se kapitel 2). BiAS-halten i extraktet måste vara känd för att kunna bereda det syntetiska avloppsvattnet.

1.5 Användning av utrustningen

Fyll först luftningskärlet C och sedimenteringskärlet D med syntetiskt avloppsvatten. Kärlet D skall vara så högt placerat att luftningskärlet C innehåller tre liter. Utför ympningen genom att tillföra 3 ml sekundärt utflöde av god kvalitet, nyligen uppsamlat från en anläggning som i

huvudsak tar emot hushållsavloppsvatten. Utflödet skall hållas aerobt under tiden mellan provtagningen och själva användningen. Starta sedan luftaren G, luftpumpen E och doseringsapparaten B. Det syntetiska avloppsvattnet måste passera genom luftningskärlet C med en hastighet av en liter i timmen, vilket ger en genomsnittlig retentionstid på tre timmar.

Luftningshastigheten skall regleras så att innehållet i kärlet C ständigt hålls suspenderat och halten löst syre är minst 2 mg/l. Skumbildning måste förhindras på lämpligt sätt. Skumdämpande medel som hämmar det aktiva slammet eller innehåller BiAS får inte användas. Luftpumpen E skall vara inställd så att det aktiva slammet från sedimenteringskärlet ständigt och regelbundet återförs till luftningskärlet C. Slam som samlats kring toppen av luftningskärlet C, i botten av sedimenteringskärlet D eller i rörsystemet skall återföras till cirkulationen minst en gång om dagen genom avborstning eller på annat sätt. Om slammet inte sedimenterar kan sedimenteringen förbättras genom tillsättning av en 5-procentig lösning av järnklorid, 2 ml i taget, så många gånger som behövs.

Utflödet från sedimenteringskärlet D samlas upp i kärlet F under 24 timmar, varefter man tar ut ett prov efter omsorgsfull blandning. Rengör sedan kärlet F omsorgsfullt.

1.6 Kontroll av mätutrustningen

BiAS-halten (i mg/l) i det syntetiska avloppsvattnet bestäms omedelbart före användningen.

BiAS-halten (i mg/l) i det utflöde som samlats upp i kärlet F under 24 timmar bör bestämmas analytiskt med samma metod omedelbart efter uppsamlingen. I annat fall måste proverna bevaras, helst genom frysning. Halterna måste bestämmas med en noggrannhet av 0,1 mg/l BiAS.

Som kontroll på processens effektivitet mäter man minst två gånger i veckan det kemiska syrebehovet (COD) eller upplöst organiskt kol (DOC) i utflödet, som filtrerats genom glasfiber och samlats upp i kärlet F och i det filtrerade syntetiska avloppsvattnet i kärlet A.

Reduceringen av COD eller DOC bör plana ut när BiAS-nedbrytningen är ungefär densamma varje dag mot slutet av inkörningsperioden enligt figur C.

Halten torrsubstans i det aktiva slammet i luftningskärlet bör fastställas i g/l två gånger i veckan. Om halten är högre än 2,5 g/l skall överskottet av det aktiva slammet kasseras.

Nedbrytningstestet utförs i rumstemperatur, som skall hållas konstant mellan 292 och 297 K (19–24 °C).

1.7 Beräkning av biologisk nedbrytbarhet

Den procentuella nedbrytningen av BiAS skall beräknas varje dag på grundval av BiAS-halten i mg/l i det syntetiska avloppsvattnet och motsvarande utflöde som samlats upp i kärlet F.

De värden för nedbrytningen som då erhålls skall presenteras grafiskt enligt figur 3.

Nedbrytningen av BiAS bör beräknas som medeltalet av de värden som erhålls under de 21 dagar som följer efter inkörningsperioden, under vilken nedbrytningen har varit regelbunden och anläggningen fungerat utan problem. Under alla förhållanden bör inkörningsperioden inte vara längre än sex veckor.

De dagliga nedbrytningsvärdena beräknas till närmaste 0,1 %, men slutresultatet anges i närmaste heltal.

I vissa fall kan det vara tillåtet att minska provtagningsfrekvensen, men minst 14 resultat insamlade under de 21 dagarna efter inkörningsperioden skall användas vid beräkning av genomsnittet.

KAPITEL 2

FÖRBEREDANDE BEHANDLING AV VAROR SOM SKALL TESTAS

2.1 Inledande kommentarer

2.1.1 *Behandling av prover*

Icke-joniska ytaktiva medel och formulerade tvätt- och rengöringsmedel behandlas före bestämningen av den biologiska nedbrytbarheten genom kontrollprovet på följande sätt:

Produkter	Behandling
Icke-joniska ytaktiva medel	Ingen
Formulerade tvätt- och rengöringsmedel	Alkoholextraktion följt av separation av icke-joniska ytaktiva genom jonbyte

Avsikten med alkoholextraktionen är att avskilja de olösliga och oorganiska beståndsdelarna i den kommersiella varan, vilka i vissa fall kan störa testningen av biologisk nedbrytbarhet.

2.1.2 *Jonbyte*

Isolering och separation av icke-joniska ytaktiva ämnen från tvål, anjon- och katjon-ytaktiva ämnen krävs för korrekta tester av den biologiska nedbrytbarheten.

Detta kan göras genom jonbyte med en makroporös jonbytarmassa och lämpliga elueringsmedel för fraktionerad eluering. Tvål, anjonytaktiva och icke-joniska ytaktiva ämnen kan alltså isoleras med ett och samma förfarande.

2.1.3 *Analytisk kontroll*

Efter homogenisering fastställs halten av anjonytaktiva och icke-joniska ytaktiva ämnen i tvätt- och rengöringsmedlet med analysförfarandet MBAS eller BiAS. Tvålhalten bestäms med en lämplig analysmetod.

Denna analys av varan är nödvändig för beräkning av de mängder som behövs för beredning av de prover som skall användas för testerna av den biokemiska nedbrytbarheten.

En kvantitativ extraktion är inte nödvändig, men minst 80 % av de icke-joniska ytaktiva ämnena bör extraheras. Normalt uppnås 90 % eller mer.

2.2 **Princip**

Från ett homogent prov (pulver, torkade pastor och torkade vätskor) erhålls ett etanolextrakt som innehåller ytaktiva ämnen, tvål och andra beståndsdelar i tvätt- och rengöringsmedelsprovet som är lösliga i alkohol.

Etanolextraktet får avdunsta helt och hållet, löses upp i en blandning av isopropanol och vatten, varpå den erhållna lösningen får passera genom en starkt sur katjonbytare resp. en makroporös anjonbytare i kombination, uppvärmd till 323 K (50 °C). Denna höga temperatur är nödvändig för att förhindra utfällning av de fettsyror som kan förekomma i sura medier.

De icke-joniska ytaktiva ämnena erhålls från utflödet genom avdunstning.

Katjon-ytaktiva ämnen som kan störa nedbrytningstestet och analysen avlägsnas genom att katjonbytare placeras ovanför anjonbytare.

2.3 **Kemikalier och utrustning**

2.3.1 Avjoniserat vatten

2.3.2 Etanol, 95 % (volym/volym) C₂H₅OH (tillåtet denatureringsmedel: metyletylketon eller metanol).

- 2.3.3 Blandning av isopropanol/vatten (50/50 volym/volym):
50 delar isopropanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) och
50 delar vatten (2.3.1).
- 2.3.4 Lösning av ammoniumbikarbonat (60/40 volym/volym):
0,3-mol NH_4HCO_3 i 1 000 ml av blandningen isopropanol/vatten, 60 volymdelar isopropanol och 40 volymdelar vatten (2.3.1).
- 2.3.5 Katjonbytare (KAT), starkt sur, alkoholresistent (50–100 mesh)
- 2.3.6 Anjonbytare (AAT), makroporös, Merck Lewatit MP 7080 (70–150 mesh) eller likvärdig.
- 2.3.7 Saltsyra, 10 % HCl vikt/vikt.
- 2.3.8 En 2 000-ml kolv med rund botten och slipad glaspropp samt återflödeskylare.
- 2.3.9 Sugfilter (uppvärmbart) för filtrerpapper, diameter 90 mm.
- 2.3.10 2 000-ml filtrerkolv.
- 2.3.11 Jonbytarkolonner med uppvärmningshölje och kran, innerrör, diameter 60 mm, höjd 450 mm (figur 4).
- 2.3.12 Vattenbad.
- 2.3.13 Vakuump-torkugn.
- 2.3.14 Termostat.
- 2.3.15 Roterande indunstare.

2.4. Beredning av extrakt och separation av icke-jonaktiva ämnen

2.4.1 Beredning av extrakt

Den mängd ytaktiva ämnen som erfordras för nedbrytningstestet är cirka 25 g BiAS.

Vid beredningen av extrakt för nedbrytningstestet bör man inte använda mer än 2 000 g av varan. Därför kan det bli nödvändigt att utföra extraktionen två eller flera gånger, för att få en tillräcklig mängd för nedbrytningstesterna. Erfarenheten har visat att det är fördelaktigt att använda flera mindre extraktioner i stället för en stor.

2.4.2 Isolering av beståndsdelar som är lösliga i alkohol

Tillsätt 250 g av det syntetiska tvättmedel som skall analyseras till 1250 ml etanol, varm blandningen till kokpunkten och låt den återloppskoka i en timme under omrörning. Håll den varma alkoholhaltiga lösningen genom ett grovporigt sugfilter uppvärmt till 323 K (50° C) och filtrera snabbt. Tvätta kolven och sugfiltret med cirka 200 ml varm etanol. Samla upp filtratet och materialet från det tvättade filtret i en filtrerkolv.

Vid analys av pastor eller flytande produkter tillförsäkras att inte mer än 25 g anjon-ytaktiva ämnen och 35 g tvål finns med i provet. Indunsta det vägda provet tills det är helt torrt. Lös upp restmaterialet i 500 ml etanol och fortsätt enligt beskrivningen ovan.

För pulver med uppenbart låg densitet (> 300 g/l) är det lämpligt att öka etanolhalten till 20:1.

Indunsta etanolfiltratet till fullständig torrhet, helst med en roterande indunstare. Upprepa detta om större extraktmängd behövs. Lös upp restmaterialet i 5 000 ml av en blandning av isopropanol och vatten.

2.4.3 *Beredning av jonbytarkolonnerna*

Katjonbytarkolonn

Placera 600 ml katjonbytarmassa (2.3.5) i en 3 000 ml bägare och täck den genom att tillsätta 2 000 ml saltsyra (2.3.7). Låt bägaren stå i minst två timmar med omrörning då och då. Håll av syran och för över jonbytarmassan till kolonnen (2.3.11) med hjälp av avjoniserat vatten. Kolonnen skall innehålla en glasullspropp. Tvätta kolonnen med avjoniserat vatten med en hastighet av 10–30 ml/min tills eluatet är kloridfritt. Avlägsna vattnet med 2 000 ml av blandningen isopropanol/vatten (2.3.3) med en hastighet av 10–30 ml/min. Jonbytarkolonnen är nu klar för användning.

Anjonbytarkolonn

Placera 600 ml anjonbytarmassa (2.3.6) i en bägare och täck den genom att tillsätta 2 000 ml avjoniserat vatten. Låt massan svälla i minst två timmar. Överför massan till kolonnen med hjälp av avjoniserat vatten. Kolonnen skall innehålla en glasullspropp.

Tvätta kolonnen med 0,3 M ammoniumbikarbonatlösning (2.3.4) tills den är fri från klorid. För detta erfordras ungefär 5 000 ml lösning. Tvätta igen med 2 000 ml avjoniserat vatten. Avlägsna vattnet med 2 000 ml av blandningen isopropanol/vatten (2.3.3) med en hastighet av 10–30 ml/min. Jonbytarkolonnen är nu i OH-tillståndet och klar för användning.

2.4.4 *Jonbytesförfarande*

Anslut jonbytarkolonnerna så att katjonbytaren är placerad ovanpå anjonbytaren. Värm båda jonbytarkolonnerna till 323 K (50 °C) med termostatstyrning. Värm 5 000 ml av den lösning som erhållits enligt 2.4.2 till 333 K (60 °C) och låt lösningen rinna genom jonbytarkombinationen med en hastighet av 20 ml/min. Tvätta kolonnerna med 1 000 ml varm blandning av isopropanol/vatten (2.3.3).

För att få fram de icke-joniska ytaktiva ämnena, samla upp filtratet och tvättvätskan från filtret och indunsta tills allt vatten är borta, helst i en roterande indunstare. Återstoden innehåller BiAS från provet. Tillsätt avjoniserat vatten tills en bestämd volym erhålls och fastställ BiAS-halten i en delmängd enligt metod 3.3. Lösningen används som standardlösning av icke-joniska ytaktiva ämnen för nedbrytningstestet. Lösningen skall hållas vid en temperatur under 278 K (5 °C).

2.4.5 *Regenerering av jonbytarmassorna*

Katjonbytaren kasseras efter användningen.

Anjonbytarmassan regenereras genom att 5 000–6 000 ml ammoniumbikarbonatlösning (2.3.4) får passera genom kolonnen med en flödehastighet av cirka 10 ml/min tills eluatet är fritt från anjoniska ytaktiva ämnen (test med metylenblått). Skölj sedan anjonbytaren med 2 000 ml av blandningen av isopropanol och vatten (2.3.3). Därmed är anjonbytaren klar för återanvändning.

KAPITEL 3

BESTÄMNING AV ICKE-JONISKA YTAKTIVA ÄMNINGEN I VÄTSKOR FÖR TEST AV BIOLOGISK NEDBRYTBARHET

3.1 *Princip*

Ytaktiva ämnen koncentreras och isoleras genom gassetparering. I det prov som används skall mängden icke-joniskt ytaktivt ämne vara i storleksordningen 250–800 µg.

Det isolerade ämnet löses upp i etylacetat.

Efter fassetparering och avdunstning av lösningsmedlet utfälls det icke-joniska ytaktiva ämnet i en vattenlösning med modifierad Dragendorffreagens ($\text{KBiJ}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{isättikssyra}$).

Utfällningen filtreras, tvättas med isättika och löses upp i ammoniumtartratlösning. Vismuten i lösningen titreras potentiometriskt med pyrrolidinditiokarbamatlösning med pH 4–5 och en indikatorelektrod av platina samt en referenselektrod av kalomel eller silver/silverklorid.

Metoden kan användas för icke-joniska ytaktiva ämnen som innehåller 6–30 alkylenoxidgrupper.

Titreringsresultatet multipliceras med den empiriska faktorn 54 för omvandling till referensämnet nonylfenol kondenserat med 10 mol etylenoxid (NP 10).

3.2 Reagenser och utrustning

Reagenserna skall spädas med avjoniserat vatten.

3.2.1 Rent etylacetat, nydestillerat.

3.2.2 Natriumvätekarbonat (NaHCO_3) p.a.

3.2.3 Utspädd saltsyra (20 ml koncentrerad syra (HCl) utspädd med vatten till 1 000 ml).

3.2.4 Metanol p.a., nydestillerad, förvaras i glasflaska.

3.2.5 Bromokresolrött, 0,1 g i 100 ml metanol.

3.2.6 Utfällningsmedel: Utfällningsmedlet är en blandning av två delar lösning A och en del lösning B. Blandningen förvaras i en brun flaska och kan användas i upp till en vecka efter blandningen.

3.2.6.1 Lösning A

Lös upp 1,7 g vismutnitrat p.a. ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i 20 ml isättika och fyll på vatten till 100 ml. Lös sedan upp 65 g kaliumjodid p.a. i 200 ml vatten. Blanda dessa båda lösningar i en 1 000-ml mätkolv, tillsätt 200 ml isättika (3.2.7) och fyll på vatten till 1 000 ml.

3.2.6.2 Lösning B

Lös upp 290 g bariumklorid ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) p.a. i 1 000 ml vatten.

3.2.7 Isättika 99–100 % (lägre koncentrationer är olämpliga).

3.2.8 Ammoniumtartratlösning: Blanda 12,4 g vinsyra p.a. och 12,4 ml ammoniaklösning p.a. ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) och fyll på vatten till 1 000 ml (eller använd motsvarande mängd ammoniumtartrat p.a.).

3.2.9 Späd ammoniaklösningen: 40 ml ammoniaklösning p.a. ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) spädd till 1 000 ml med vatten.

3.2.10 Standard acetatbuffert: Lös upp 40 g fast natriumhydroxid p.a. i 500 ml vatten i en bägare och låt det svalna. Tillsätt 120 ml isättika (3.2.7). Blanda omsorgsfullt, låt svalna och överför till en 1 000-ml mätkolv. Späd med vatten upp till märket.

3.2.11 Pyrrolidinditiokarbamatlösning (kallad "karbatlösning"): Lös upp 103 mg natriumpyrrolidinditiokarbamat ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i cirka 500 ml vatten, tillsätt 10 ml n-amylalkohol p.a. och 0,5 g NaHCO_3 p.a. och späd med vatten upp till 1 000 ml.

3.2.12 Kopparsulfatlösning (för standardisering av 3.2.11)

Utgångslösning

Blanda 1,249 g kopparsulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) p.a. med 50 ml 0,5 M svavelsyra och späd med vatten upp till 1 000 ml.

Standardlösning

Blanda 50 ml av utgångslösningen med 10 ml 0,5 M H_2SO_4 och fyll på vatten upp till 1 000 ml.

- 3.2.13 Natriumklorid p.a..
- 3.2.14 Apparatur för gasseparering (se figur 5)
Den sintrade plattans diameter måste stämma överens med cylinderns innerdiameter.
- 3.2.15 Separertratt, 250 ml.
- 3.2.16 Magnetisk omrörare med magnet 25–30 mm.
- 3.2.17 Goochdegel, diametern vid den perforerade basen: = 25 mm, typ G4.
- 3.2.18 Cirkelrunda filtrerpapper av glasfiber, 27 mm diameter med fiberdiameter 0,5–1,5 μm .
- 3.2.19 Två filterkolvar med adaptorer och gummikragar på 500 respektive 250 ml.
- 3.2.20 250 mV registreringspotentiometer försedd med en indikatorelektrod av ljus platina och kalomel eller silver/silverkloridreferenselektrod med automatisk byrett med en volym på 20–25 ml eller motsvarande manuella utrustning.

3.3 Metod

3.3.1 Koncentration och separering av det ytaktiva ämnet

Filtrera det vattenhaltiga provet genom ett kvalitativt filtrerpapper. Kassera de första 100 ml av filtratet.

Skölj separeringsapparaten med etylacetat och placera en uppmätt mängd av provet i densamma, så att apparaten innehåller mellan 250 och 800 μg icke-joniskt ytaktivt ämne.

Förbättra separationen genom att tillsätta 100 g natriumklorid och 5 g natriumbikarbonat.

Om provets volym överskrider 500 ml, tillsätt dessa salter i separeringsapparaten i fast form och lös upp genom att släppa igenom kväve eller luft.

Om ett mindre prov används, lös upp salterna i 400 ml vatten och håll dem sedan i separeringsapparaten.

Tillsätt vatten så att nivån kommer upp till den övre kranen.

Tillsätt försiktigt 100 ml etylacetat ovanpå vattnet.

Fyll tvättflaskan i gasledningen (kväve eller luft) till två tredjedelar med etylacetat.

Låt en gasström med ett flöde av 30–60 l/h passera genom apparaten. En rotameter rekommenderas. Luftningshastigheten måste ökas gradvis i början. Lufthastigheten skall justeras så att faserna är klart åtskilda för att minska en omblandning av faserna och upplösning av etylacetatet i vattnet. Stäng av gasflödet efter 5 minuter.

Om den organiska fasen reduceras med mer än 20 % i volym genom upplösning i vatten, måste sublimeringen upprepas med speciell uppmärksamhet på luftflödets hastighet.

Håll av den organiska fasen i en separertratt. Håll tillbaka eventuellt vatten från vattenfasen i separertratten (bör bara vara några få ml) till separeringsapparaten. Filtrera etylacetatfasen genom ett torrt filtrerpapper av god kvalitet ner i en 250-ml bägare.

Håll ytterligare 100 ml etylacetat i separeringsapparaten och släpp åter på kväve eller luft genom apparaten i fem minuter. Tappa av den organiska fasen i separertratten, som använts för den första separationen, kassera vattenfasen och kör den organiska fasen genom samma filter som använts för den första etylacetatdelen. Skölj både separertratten och filtret med cirka 20 ml etylacetat.

Låt etylacetatet avdunsta på ett vattenbad, tills allt vatten är borta (i ventilationsskåp). Rikta en svag luftström över ytan för att påskynda avdunstningen.

3.3.2 Utfällning och filtrering

Lös upp det torra restmaterialet från 3.3.1 i 5 ml metanol, tillsätt 40 ml vatten och 0,5 ml utspädd HCl (3.2.3) och rör blandningen med en magnetisk omrörare.

Till denna lösning tillsätts 30 ml utfällningsmedel (3.2.6) från en mätcylinder. Utfällningen bildas efter upprepad omrörning. Rör om i 10 minuter och låt sedan blandningen stå minst 5 minuter.

Filtrera blandningen genom Goochdegeln, vars underdel är täckt med filtrerpapper av glasfiber. Tvätta först filtret under sug med cirka 2 ml isättika. Skölj sedan bägaren, magneten och degeln grundligt med isättika, varvid 40–50 ml erfordras. Man behöver inte kvantitativt överföra den utfällning som fastnat längs bägarens sidor till filtret, eftersom utfällningslösningen för titreringen hålls tillbaka i utfällningsbägaren och den återstående utfällningen därvid kommer att lösas upp.

3.3.3 *Uplösning av utfällningen*

Lös upp utfällningen i filterdegeln genom att tillsätta varm ammoniumtartratlösning (ca 80 °C, 353 K), (3.2.8) i tre omgångar på 10 ml vardera. Låt varje omgång stå i degeln i några minuter innan den sugs igenom filtret ner i kolven.

Placera filtrerkolvens innehåll i den bägare som används för utfällningen. Skölj bägarens sidor med ytterligare 20 ml tartratlösning för att lösa upp resten av utfällningen.

Tvätta omsorgsfullt degeln, adaptern och filtrerkolven med 150–200 ml vatten och håll tillbaka sköljvattnet i den bägare som använts för utfällningen.

3.3.4 *Titring*

Rör om lösningen med en magnetorrörare (3.2.16). Tillsätt några droppar bromokresolrött (3.2.5) och tillsätt den utspädda ammoniaklösningen (3.2.9) tills färgen slår om till violett (lösningen är svagt sur från återstoden av ättiksyran som använts vid sköljningen).

Tillsätt sedan 10 ml standard acetatbuffert (3.2.10), sänk ned elektroderna i lösningen och titrera potentiometriskt med den standardiserade "karbatlösningen" (3.2.11) med byrettspetsen ned-sänkt i lösningen.

Titreringshastigheten får inte överskrida 2 ml/min.

Slutpunkten är skärningspunkten mellan tangenterna till de båda grenarna av potentialkurvan. Ibland kan man märka att potentialkurvan har planat ut. Detta kan elimineras genom att platinaelektroden rengörs omsorgsfullt (polering med smärgelduk).

3.3.5 *Blindprov*

Utför samtidigt ett blindprov genom hela förfarandet med 5 ml etanol och 40 ml vatten enligt anvisningarna i 3.3.2. Vid titring av blindprov bör det gå åt mindre än 1 ml, annars kan man misstänka att reagenserna (3.2.3–3.2.7–3.2.8–3.2.9–3.2.10) inte är helt rena, framför allt vad beträffar förekomst av tungmetaller, och därför måste bytas ut. Blindprovet måste beaktas vid resultatberäkningen.

3.3.6 *Styrning av faktorn för "karbatlösningen"*

Bestäm faktorn för karbatlösningen samma dag den används. För att göra detta titrerar man 10 ml kopparsulfatlösning (3.2.12) med karbatlösningen efter att ha tillsatt 100 ml vatten och 10 ml acetatbuffert (3.2.10). Om den mängd som används är "a" ml blir faktorn f:

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

Samtliga titreringsresultat skall multipliceras med denna faktor.

3.4 *Resultatberäkning*

Varje icke-joniskt ytaktivt ämne har sin egen faktor beroende på dess sammansättning, framför allt alkenoxidkedjans längd. Koncentrationen av det icke-joniska ytaktiva ämnet uttrycks i förhållande till ett normerat ämne — en nonylfenol med 10 etylenoxidheter (NP 10) — för vilken omvandlingsfaktorn är 0,054.

Med denna faktor uttrycks mängden ytaktivt ämne i provet i mg NP 10-ekvivalent enligt följande:

$$(b - c) \cdot f \cdot 0,054 = \text{mg icke-joniskt ytaktivt ämne som NP 10}$$

där:

b = "karbatlösningens" mängd i provet (ml),

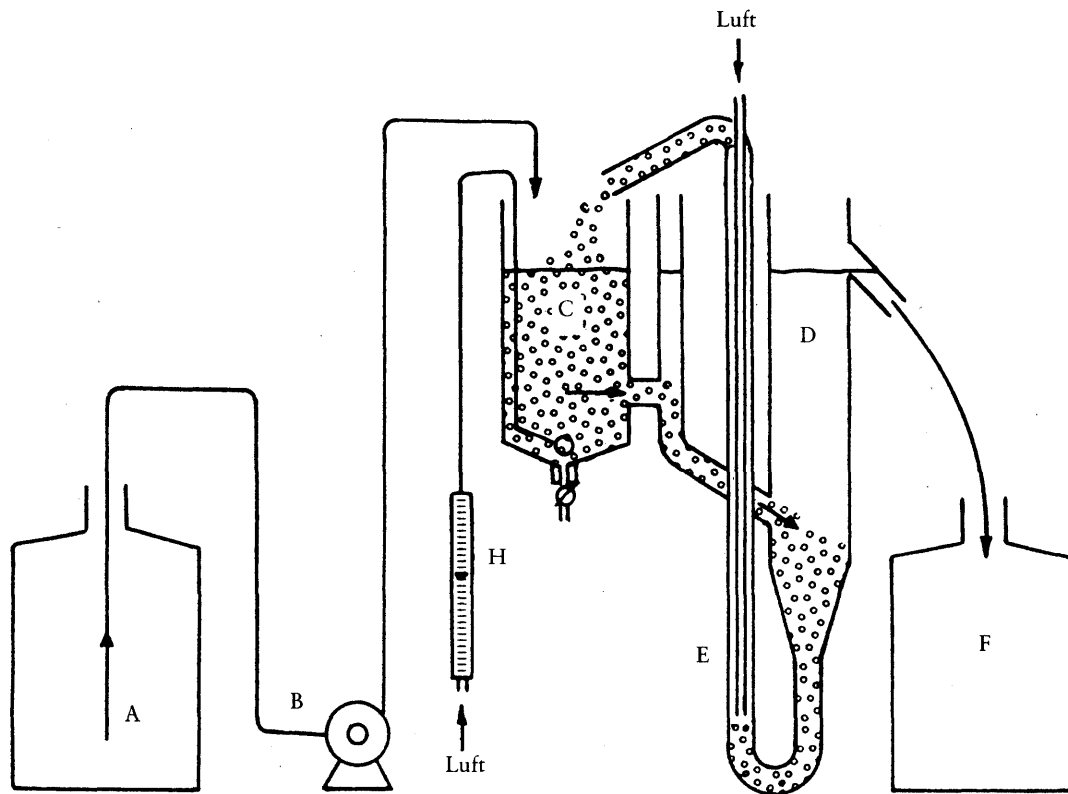
c = "karbatlösningens" mängd i blindprovet (ml),

f = "karbatlösningens" faktor.

3.5 Resultatredovisning

Redovisa resultaten i mg/l som NP 10 med en noggrannhet av 0,1.

Figur 1



A: Lagringskär

B: Doseringsapparat

C: Luftningskär (kapacitet 3 liter)

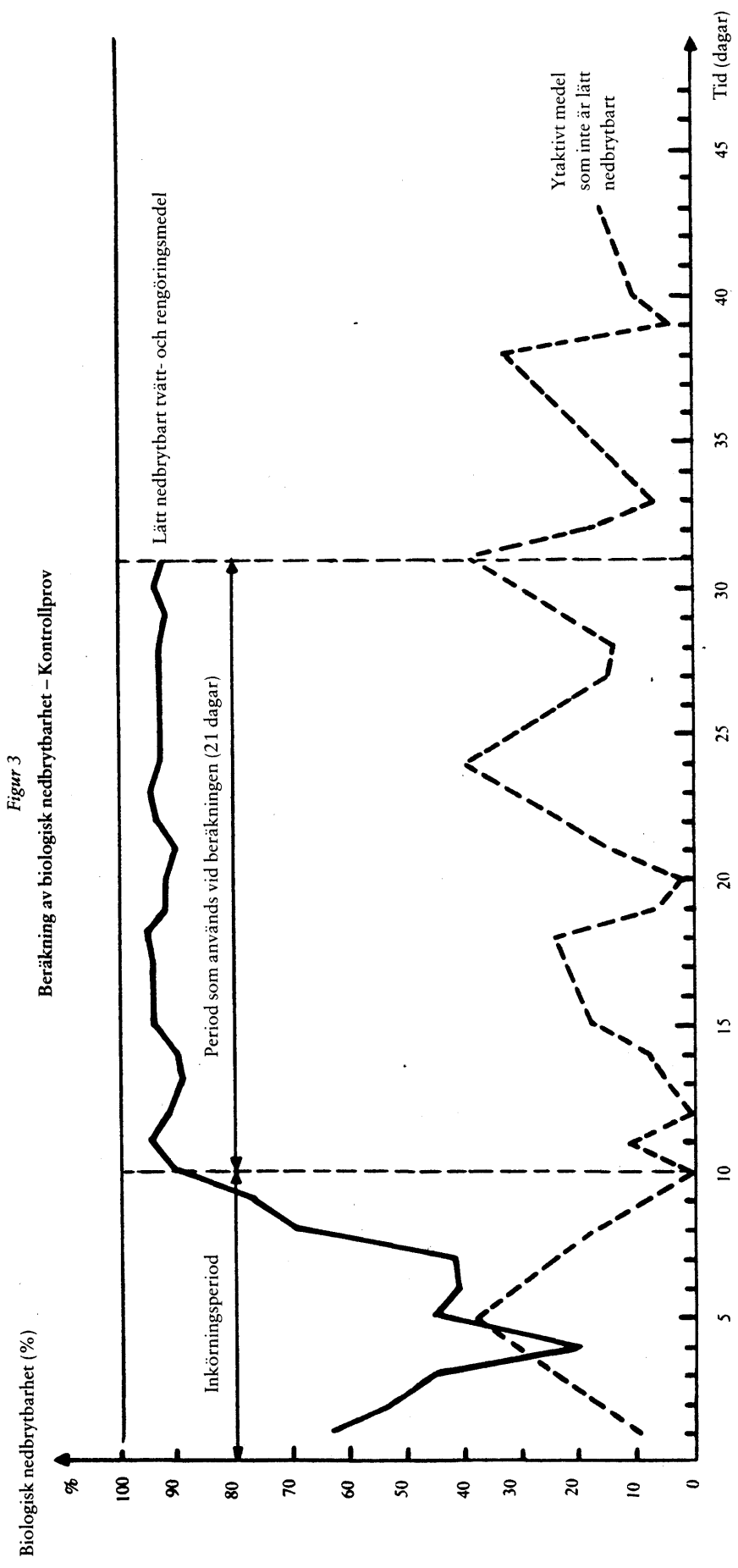
D: Sedimenteringskär

E: Luftpump

F: Uppsamlingskär

G: Sintrad luftare

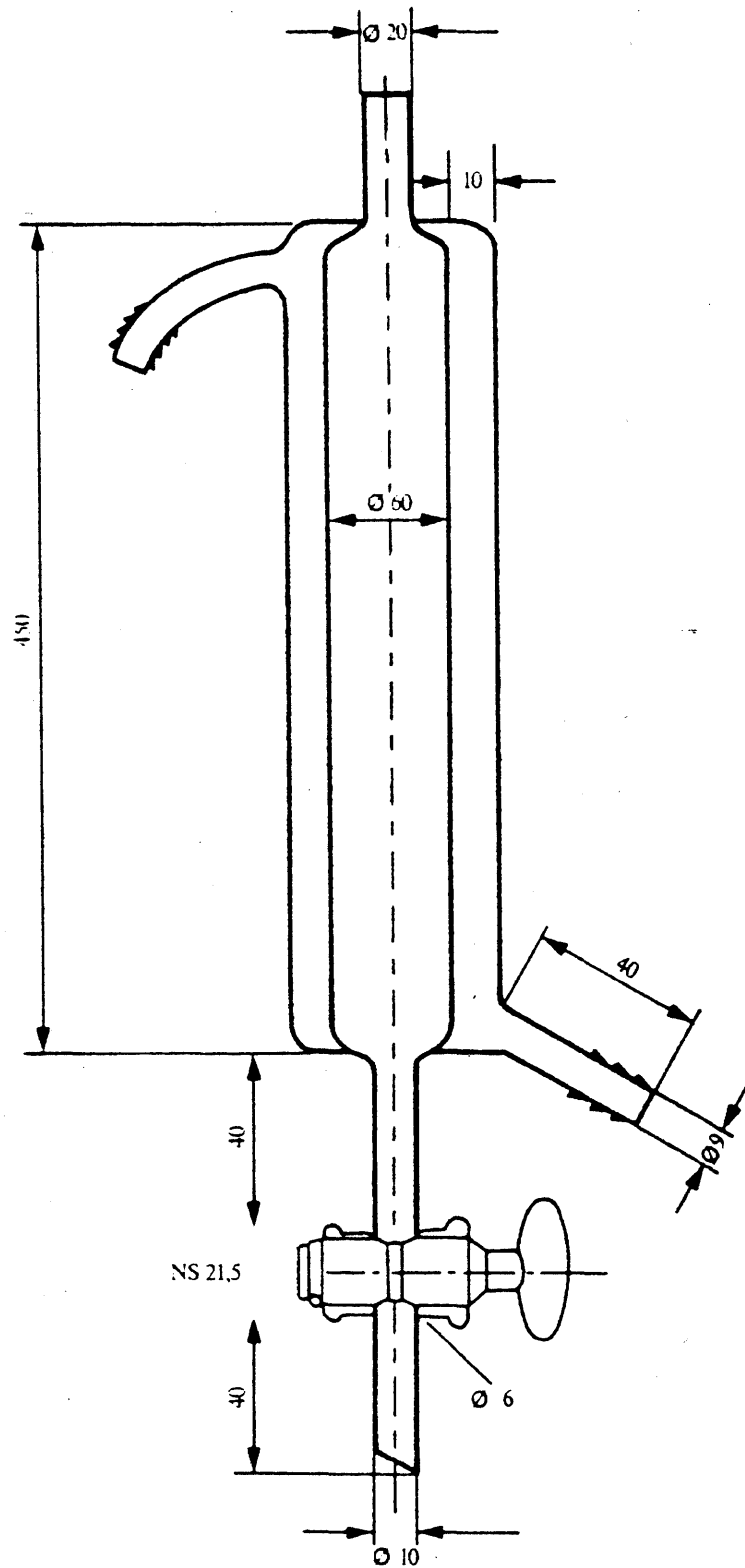
H: Luftflödesmätare



Figur 4

Uppvärmd jonbytarkolonn

(mått i millimeter)



Figur 5
Gassepareringsapparat
(mått i millimeter)

