ZBIERKA ZÁKONOV
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Ročník 2001

Vyhlásené: 25.10.2001 Vyhlásená verzia v Zbierke zákonov Slovenskej republiky

Obsah tohto dokumentu má informatívny charakter.

423

VYHLÁŠKA

Ministerstva hospodárstva Slovenskej republiky

z 21. septembra 2001,

o podrobnostiach o metódach kontroly biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok v pracích prostriedkoch a v čistiacich prostriedkoch a o požiadavkách pri ich uvádzaní na trh

Ministerstvo hospodárstva Slovenskej republiky podľa § 29 ods. 10 zákona č. 163/2001 Z. z. o chemických látkach a chemických prípravkoch (ďalej len „zákon“) ustanovuje:

§ 1

(1) Kontrola biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok v pracích prostriedkoch a v čistiacich prostriedkoch sa vykonáva pri

a) aniónových povrchovo aktívnych látkach,

b) neiónových povrchovo aktívnych látkach.

(2) Akreditované osoby[1]) pri kontrole biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok v pracích prostriedkoch a v čistiacich prostriedkoch postupujú podľa metód biologickej odbúrateľnosti pri

a) aniónových povrchovo aktívnych látkach referenčnou metódou, skladajúcou sa z predbežného spracovania analyzovaného materiálu a zo stanovenia aniónových povrchovo aktívnych látok, ktoré sú uvedené v prílohe č. 1,

b) neiónových povrchovo aktívnych látkach referenčnou metódou, skladajúcou sa z predbežného spracovania analyzovaného materiálu a zo stanovenia neiónových povrchovo aktívnych látok, ktoré sú uvedené v prílohe č. 2.

§ 2

Na trh sa môžu uvádzať iba také pracie prostriedky a čistiace prostriedky, ktoré obsahujú povrchovo aktívne látky s priemernou mierou biologickej odbúrateľnosti vyššou ako 80 % podľa týchto kategórií:

a) aniónovej,

b) katiónovej,

c) amfolytickej,

d) neiónovej.

§ 3
Balenie a označovanie pracích prostriedkov a čistiacich prostriedkov

(1) Pracie prostriedky a čistiace prostriedky predávané spotrebiteľovi musia byť označené na spotrebiteľskom obale aj triedami zlúčenín označenými bez ohľadu na ich koncentráciu ako

a) enzýmy,

b) konzervačné látky,

c) dezinfekčné látky.

(2) Ustanovenie odseku 1 sa nevzťahuje na pracie prostriedky a čistiace prostriedky určené pre priemyselný sektor, ak sú rovnocenné informácie uvedené v kartách bezpečnostných údajov a ak sú na obaloch uvedené zásady prvej pomoci pri náhodnom požití pracieho prostriedku a čistiaceho prostriedku a ostatné pokyny na bezpečné používanie.

§ 4
Účinnosť

Vyhláška nadobúda účinnosť 1. novembra 2001.

Ľubomír Harach v. r.

Príloha č. 1
k vyhláške č. 423/2001 Z. z.

METÓDY KONTROLY BIOLOGICKEJ ODBÚRATEĽNOSTI ANIÓNOVÝCH POVRCHOVO AKTÍVNYCH LÁTOK

1. Referenčná metóda a podmienky jej výkonu (Potvrdzovací test)

1.1. Stanovenie pojmov

Aniónové povrchovo aktívne látky (tenzidy) na účely tejto vyhlášky sú povrchovo aktívne látky, ktoré sa po prechode cez katiónový a aniónový menič iónov oddelia frakčnou elúciou a stanovia sa podľa analytického predpisu uvedeného v tejto prílohe ako látka aktívna na metylénovú modrú (ďalej len „MBAS“).

1.2. Potrebné vybavenie

Na meranie sa používa zariadenie s aktivovaným kalom, ktoré je schematicky zobrazené na obrázku č. 1 a podrobnejšie zobrazené na obrázku č. 2.

Zariadenie pozostáva zo zásobnej nádrže A na modelovú odpadovú vodu, z dávkovacieho čerpadla B, z prevzdušňovacej nádoby C, zo sedimentačnej nádoby D, zo vzduchového čerpadla na tlakový vzduch E na recirkuláciu aktivovaného kalu a zo zbernej nádoby F na odtekajúcu spracovanú odpadovú vodu.

Nádoby A a F s objemom najmenej 24 l sú vyrobené zo skla alebo z vhodného plastu. Čerpadlo B má zaručovať rovnomerný prítok umelej odpadovej vody k prevzdušňovacej nádobe; v normálnej prevádzke sa v nádobe nachádzajú 3 l odpadovej vody. V nádobe C je v jej kužeľovitom dne umiestnená sklená frita G na prevzdušňovanie. Vzduch vháňaný cez fritu sa meria prietokomerom H.

1.3. Modelová odpadová voda

Na vykonanie testu sa používa modelová odpadová voda. Na tento účel sa na 1 l pitnej vody rozpustí:

160 mg peptónu,

110 mg mäsového extraktu,

30 mg močoviny ($CO(NH_2)_2$),

7 mg chloridu sodného (NaCl),

4 mg chloridu vápenatého ($CaCl_2 . 2 H_2O$),

2 mg síranu horečnatého ($MgSO_4 . 7 H_2O$),

28 mg hydrogenfosforečnanu didraselného (K_2HPO_4)a

20 ±2 mg MBAS.

MBAS sa extrahuje zo skúšaného materiálu metódou uvedenou v tejto prílohe.

Modelová odpadová voda sa denne pripravuje čerstvá.

1.4. Príprava vzoriek

1.4.1. Čisté povrchovo aktívne látky sa testujú bez predbežnej úpravy. Na prípravu modelovej odpadovej vody (1.3.) sa stanoví obsah MBAS.

1.4.2. Pri pracích prostriedkoch a čistiacich prostriedkoch pripravených na základe receptúry sa zistí obsah MBAS a mydla. Extrahuje sa alkoholom a oddelia sa MBAS (bod 2). Obsah MBAS v extrakte musí byť pre výrobu modelovej odpadovej vody známy.

1.5. Prevádzka testovacieho zariadenia

Na začiatku testu sa prevzdušňovacia nádoba C, ako aj sedimentačná nádoba D naplnia modelovou odpadovou vodou. Sedimentačná nádoba D sa upevní v takej výške, aby sa v prevzdušňovacej nádobe C nachádzali 3 l.

Očkovanie sa uskutoční s 3 ml tekutého odpadu z čistiarne odpadovej vody dobrej kvality, ktorý sa čerstvo odoberie z odtoku biologickej čistiarne odpadových vôd určenej na odpadovú vodu z domácností. Vzorka z odtoku sa udržiava v aeróbnych podmienkach od odobratia až po použitie. Zapne sa prívod vzduchu G, vzduchové čerpadlo na tlakový vzduch E a dávkovacie čerpadlo B. Prítok modelovej odpadovej vody do prevzdušňovacej nádoby C musí byť 1l/hod., čo zodpovedá priemernému času jej zotrvania v prevzdušňovacej nádobe – 3 hodiny.

Prívod vzduchu sa nastaví tak, aby obsah prevzdušňovacej nádoby C zotrval stále v suspenznom stave a aby sa dodržal minimálny obsah rozpusteného kyslíka 2 mg/l. Tvorbe peny sa zabráni vhodnými prostriedkami. Nesmú sa použiť odpeňovacie prostriedky, ktoré majú inhibujúci vplyv na aktivovaný kal, ani také prostriedky, ktoré obsahujú MBAS. Čerpadlo E sa nastaví tak, aby bol neustále zabezpečený rovnomerný spätný tok aktivovaného kalu zo sedimentačnej nádoby D k prevzdušňovacej nádobe C. Kal nazhromaždený na dne sedimentačnej nádoby D alebo v spätnom toku sa najmenej raz denne privádza späť do obehu rozmiešavaním kefkou alebo inými vhodnými prostriedkami. Ak sa kal neusadzuje, jeho sedimentáciu a zahusťovanie možno zlepšiť prípadným opakovaným pridaním po 2 ml 5 % roztoku chloridu železitého.

Voda odtekajúca zo sedimentačnej nádoby D sa zachytáva v zbernej nádobe F počas 24 hodín. Po uplynutí tohto času a po dôkladnom premiešaní sa odoberie vzorka. Následne sa zberná nádoba F dôkladne vyčistí.

1.6. Kontrola meracieho zariadenia

Obsah MBAS v modelovej odpadovej vode (v mg/l) sa stanoví bezprostredne pred použitím.

Obsah MBAS (v mg/l) v odtoku zachytenom v zbernej nádobe F počas 24 hodín sa analyticky stanoví podľa tej istej metódy bezprostredne po odobratí vzorky; ak to nie je možné, vzorka sa zakonzervuje (prednostne zmrazením).

Koncentrácia sa stanoví s presnosťou na 0,1 mg/l MBAS.

Na kontrolu bezchybnej prevádzky meracieho zariadenia sa dvakrát do týždňa zmeria chemická spotreba kyslíka (ďalej len „CHSK“) alebo rozpustený organický uhlík (ďalej len „DOC“) odpadovej vody prefiltrovanej cez sklené vlákna v zbernej nádobe F a prefiltrovanej modelovej odpadovej vody v zásobnej nádobe A.

Po dosiahnutí začiatku biologického odbúravania MBAS, ktorý je rovnaký temer na deň, sa tendencia priebehu procesu ustáli, to znamená, že po skončení doby nábehu podľa obrázku č. 3 by sa mala naďalej neustále znižovať hodnota CHSK alebo DOC.

Sušina aktivovaného kalu v g/l v prevzdušňovacej nádobe sa zisťuje dvakrát do týždňa. Ak je jej obsah väčší než 2,5 g/l, nadbytok aktivovaného kalu sa odstráni.

Test biologickej odbúrateľnosti sa vykoná pri približne konštantnej teplote miestnosti v rozsahu medzi 19 °C až 24 °C.

1.7. Výpočet biologickej odbúrateľnosti

Biologická odbúrateľnosť MBAS v percentách sa vypočítava denne z obsahu MBAS v mg/l modelovej odpadovej vody a odtoku nazbieraného v zbernej nádobe F.

Vypočítané hodnoty biologickej odbúrateľnosti sa graficky znázornia podľa obrázku č. 3.

Výpočet hodnôt biologickej odbúrateľnosti MBAS sa určí ako aritmetický priemer z hodnôt biologickej odbúrateľnosti, ktoré sa zistili po skončení doby nábehu počas 21 po sebe nasledujúcich dní pri konštantnom odbúravaní v bezporuchovej prevádzke. Doba nábehu nesmie v žiadnom prípade trvať viac než 6 týždňov.

Denné hodnoty biologickej odbúrateľnosti sa vypočítajú s presnosťou na 0,1 %. Konečný výsledok sa zaokrúhli na celé čísla.

V mnohých prípadoch možno obmedziť počet stanovení, na zistenie strednej hodnoty sa však použijú výsledky najmenej zo štrnástich denných odberov vzoriek, ktoré sa rozdelia na obdobie 21 dní nasledujúcich po dobe nábehu.

2. Predbežné spracovanie analyzovaného materiálu

2.1. Úvodné poznámky

2.1.1. Spracovanie vzoriek

Pri stanovení biologickej odbúrateľnosti aniónových povrchovo aktívnych látok v pracích prostriedkoch a v čistiacich prostriedkoch potvrdzovacím testom sa pri spracovaní vzoriek postupuje takto:

Produkty	Spracovanie vzoriek
Aniónové tenzidy	Žiadne
Pracie prostriedky a čistiace prostriedky	Extrakcia alkoholom a následná izolácia aniónových tenzidov výmenou iónov

Účelom extrakcie je odstránenie nerozpustných a anorganických zložiek komerčného produktu, ktoré by mohli narúšať test biologickej odbúrateľnosti.

2.1.2. Metóda výmeny iónov

Na uskutočnenie testu biologickej odbúrateľnosti je potrebné izolovanie a oddelenie aniónových tenzidov od mydla, neiónových a katiónových tenzidov.

Výsledok sa docieli metódou výmeny iónov prostredníctvom makroporéznej iónomeničovej živice a vhodných elučných prostriedkov na frakčnú elúciu. Týmto spôsobom sa v jednom pracovnom úkone izoluje mydlo, aniónové a neiónové tenzidy.

2.1.3. Analytická kontrola

Obsah aniónových tenzidov v pracích prostriedkoch a v čistiacich prostriedkoch sa po homogenizácii stanoví analytickou metódou MBAS. Obsah mydla sa stanoví prostredníctvom vhodnej analytickej metódy. Analýza produktu je potrebná na výpočet množstiev, ktoré sú nevyhnutné na prípravu frakcie pre test biologickej odbúrateľnosti.

Kvantitatívna extrakcia nie je potrebná; malo by sa však extrahovať najmenej 80 % neiónových tenzidov. Spravidla sa získa 90 % a viac neiónových tenzidov.

2.2. Princíp

Z homogénnej vzorky (prášok, pasty a predtým vysušené roztoky) sa získa etanolový extrakt, ktorý obsahuje tenzidy, mydlá a ostatné zložky vzorky pracích prostriedkov a čistiacich prostriedkov rozpustné v alkohole.

Etanolový extrakt sa dosucha odparí, rozpustí sa v zmesi izopropanolu s vodou a tento roztok sa nechá prejsť cez kombináciu meničov iónov zo silne kyslého katexu a makroporézneho anexu zahriateho na 50 ^{0}C. Táto teplota je potrebná, aby sa zabránilo vyzrážaniu mastných kyselín v kyslom prostredí.

Neiónové tenzidy zostanú vo filtráte.

Mastné kyseliny z mydla sa oddelia elúciou etanolom obsahujúcim CO_2.

Aniónové tenzidy sa získajú elúciou vodným roztokom hydrogenuhličitanu amónneho a izopropanolu ako amónne soli. Tieto amónne soli sa použijú na test biologickej odbúrateľnosti. Katiónové tenzidy, ktoré by mohli narúšať test biologickej odbúrateľnosti a analytickú metódu, sa eliminujú katexom nasadeným nad anexom.

2.3. Chemikálie a prístroje

2.3.1. Deionizovaná voda

2.3.2. Etanol, 95 objemových % C_2H_5OH (prípustný denaturačný prostriedok: metyletylketón alebo metanol).

2.3.3. Zmes izopropanolu s vodou pripravená z 50 objemových dielov izopropanolu $CH_3CHOH\text{-}CH_{3\ a}$ 50 objemových dielov vody (2.3.1).

2.3.4. Etanol sýtený plynným CO_2 (zhruba 0,1 % CO_2);

na prípravu sa použije prívodná rúrka so zabudovanou fritou, cez ktorú sa nechá 10 minút prúdiť CO_2 cez etanol (2.3.2.).

Použijú sa len čerstvo pripravené roztoky.

2.3.5. Roztok hydrogenuhličitanu amónneho pripravený rozpustením 0,3 mol NH_4HCO_3 v1000 ml zmesi izopropanolu s vodou (60 objemových dielov izopropanolu a 40 objemových dielov vody 2.3.1).

2.3.6. Menič katiónov (katex) (KAT), silno kyslý, odolný proti alkoholu, (50 – 100 mesh).

2.3.7. Menič aniónov (anex) (AAT), makroporézny, Merck Lewatit MP 7080 (70 –150 mesh) alebo rovnocenný.

2.3.8. Kyselina chlorovodíková, 10 % (objemových) HCl.

2.3.9. Destilačná banka s kónickým zábrusom a spätným chladičom, obsah 2 000 ml.

2.3.10. Nuča (vyhrievateľná) pre filtračný papier, priemer 90 mm.

2.3.11. Odsávacia fľaša, 2 000 ml.

2.3.12. Iónomeničový stĺpec s vyhrievaným plášťom a kohútom: priemer vnútornej rúrky 60 mm, výška 450 mm (obrázok č. 4).

2.3.13. Vodný kúpeľ

2.3.14. Vákuová sušiareň

2.3.15. Termostat

2.3.16. Rotačná vákuová odparka

2.4. Príprava extraktu a oddelenie aniónových tenzidov

2.4.1. Príprava extraktu

Na test biologickej odbúrateľnosti je potrebných asi 50 g povrchovo aktívnej látky ako MBAS. Na jednorazovú extrakciu sa nepoužíva viac než 1 000 g produktu, môže však byť potrebná extrakcia viacerých dávok vzorky. Z praktických dôvodov je vo väčšine prípadov pri príprave extraktov na test biologickej odbúrateľnosti najvyššia hranica 5 000 g.

Podľa skúsenosti je šaržovité získavanie extraktov pracovno-technicky výhodnejšie než práca s väčším množstvom. Predpísané množstvá meničov zodpovedajú pracovnej kapacite 600 mmol až 700 mmol tenzidov a mydla.

2.4.2. Oddelenie zložiek rozpustných v alkohole

Po vnesení 250 g skúmaného pracieho prostriedku a čistiaceho prostriedku do 1250 ml etanolu sa zmes zahreje do varu. Zmes sa za stáleho miešania varí pod spätným chladičom 1 hodinu. Horúci alkoholový roztok sa prefiltruje cez nuču zahriatu na 50 °C s filtrom s hrubými pórmi a rýchlo sa odsaje. Následne sa banka a nuča premyjú s 200 ml horúceho etanolu. Filtrát a premývací alkohol sa zachytia v prázdnej odsávačke.

Pri pastovitých a kvapalných produktoch sa naváži toľko pracích prostriedkov a čistiacich prostriedkov, aby bolo prítomných najviac 55 g aniónového tenzidu a 35 g mydla. Navážené množstvo sa vysuší. Vysušený zvyšok sa rozpustí v 2 000 ml etanolu. Postup skúmania sa opakuje.

Ak má práškovitý prací prostriedok alebo čistiaci prostriedok výrazne nižšiu sypnú hmotnosť (menej ako 300 g/l), odporúča sa zvýšiť množstvo etanolu až po zmiešavací pomer 20 : 1.

Etanolový filtrát sa dosucha odparí s výhodou pomocou rotačnej odparky. Ak je potrebné väčšie množstvo extraktu, postup sa opakuje. Zvyšok sa rozpustí v 5 000 ml zmesi izopropanolu s vodou.

2.4.3. Príprava iónomeničových stĺpcov

Katexový stĺpec

600 ml KAT (2.3.6.) sa nasype do 3 000 ml kadičky a zaleje sa 2 000 ml kyseliny chlorovodíkovej (2.3.8.) a za občasného miešania sa nechá stáť. Kyselina sa dekantuje a KAT sa spláchne deionizovanou vodou do stĺpca (2.3.12.), do ktorého bol predtým vložený chumáč sklenej vaty. Stĺpec sa premyje deionizovanou vodou pri rýchlosti prietoku 10 až 30 ml/min. Tým je stĺpec KAT pripravený na prevádzku.

Anexový stĺpec

600 ml AAT (2.3.7.) sa nasype do kadičky a dokonale sa zaleje 2 000 ml deionizovanej vody. Menič iónov sa nechá najmenej 2 hodiny napučiavať. Následne sa AAT spláchne deionizovanou vodou do stĺpca, do ktorého bol predtým vložený chumáč sklenej vaty.

Stĺpec sa vymýva 0,3 M roztokom hydrogenuhličitanu amónneho (2.3.5.) až do negatívnej reakcie na chloridy. Na to je potrebných asi 5 000 ml roztoku. Následne sa dodatočne premyje s 2000 ml deionizovanej vody. Voda sa vytesní s 2 000 ml zmesi izopropanolu s vodou (2.3.3.) pri rýchlosti prietoku 10 až 30 ml/min. Stĺpec AAT sa teraz nachádza vo forme OH- a je pripravený na prevádzku.

2.4.4 Postup výmeny iónov

Obidva iónomeničové stĺpce sa spoja takým spôsobom, aby sa stĺpec KAT nachádzal pred stĺpcom AAT. Iónomeničové stĺpce sa zahrievajú na 50 oC za použitia termostatu.

5 000 ml roztoku získaného postupom podľa 2.4.2. sa zahreje na 60 oC a horúci roztok sa nechá prejsť pri rýchlosti prietoku 20 ml/min. cez kombináciu stĺpcov. Nakoniec sa stĺpce vymyjú v 1 000 ml horúcej zmesi izopropanolu s vodou (2.3.3.)

Na získanie aniónových tenzidov (MBAS) sa oddelí katiónový stĺpec. Zo stĺpca KAT sa eluujú mastné kyseliny z mydla pomocou 5 000 ml roztoku CO_2 vetanole zahriateho na 50 °C (2.3.4.). Eluát sa nepoužije. Následne sa vyeluuje MBAS zo stĺpca AAT pomocou 5 000 ml roztoku hydrogenuhličitanu amónneho (2.3.5) a eluát sa vysuší na vodnom kúpeli alebo v rotačnej odparke. Vysušený zvyšok obsahuje MBAS (ako amónnu soľ) a poprípade netenzidové aniónové látky, ktoré test biologickej odbúrateľnosti nenarúšajú. Ku zvyšku sa pridá deionizovaná voda až do definovaného objemu a stanoví sa obsah MBAS podľa bodu 3. Roztok sa použije ako roztok aniónového tenzidu na test biologickej odbúrateľnosti. Uskladňuje sa pri teplote pod 5 °C.

2.4.5. Regenerácia použitých meničov

Menič katiónov sa po použití zlikviduje.

Menič aniónov sa regeneruje preliatím asi 5 000 ml až 6 000 ml roztoku hydrogenuhličitanu amónneho (2.3.5) cez stĺpec pri rýchlosti prietoku asi 20 ml/min., až kým je eluát bez obsahu aniónových tenzidov (test na metylénovú modrú). Nakoniec sa cez menič aniónov preleje ešte 2000 ml zmesi izopropanolu s vodou (2.3.3.). Po tomto je menič aniónov opäť pripravený na prevádzku.

3. Stanovenie aniónových povrchovo aktívnych látok pri teste biologickej odbúrateľnosti

3.1. Princíp

Metóda je založená na skutočnosti, že katiónové farbivo metylénová modrá tvorí s aniónovými tenzidmi modré soli, ktoré sú extrahovateľné chloroformom. Na elimináciu rušivých látok sa vykoná extrakcia najskôr z alkalického roztoku. Extrakt sa pretrepe s kyslým roztokom metylénovej modrej. Absorbancia oddelenej organickej fázy sa zmeria fotometricky v absorpčnom maxime vlnovej dĺžky 650 nm.

3.2. Chemikálie a prístroje

3.2.1. Tlmivý roztok pH 10 : 24 g hydrogenuhličitanu sodného ($NaHCO_3$) p. a. a 27 g bezvodého uhličitanu sodného (Na_2CO_3) p. a. sa rozpustí v deionizovanej vode a doplní sa na 1000 ml.

3.2.2. Neutrálny roztok metylénovej modrej:

0,35 g metylénovej modrej p. a. sa rozpustí v deionizovanej vode a doplní sa na 1000 ml. Roztok sa pripraví najmenej 24 hodín pred použitím. Absorbancia chloroformovej fázy slepej vzorky nesmie oproti čistému chloroformu pri 650 nm prekročiť 0,015 pri 1 cm hrúbke vrstvy.

3.2.3. Zriedená kyselina chlorovodíková (HCl)

(20 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej p. a. sa doplní vodou na 1000 ml).

3.2.4. Chloroform (trichlórmetán) $CHCl_3$ p. a. (čerstvo destilovaný).

3.2.5. Metylester kyseliny dodecylbenzénsulfónovej

3.2.6. Roztok hydroxidu draselného v etanole (KOH 0,1M)

3.2.7. Etanol (C_2H_5OH) p. a.

3.2.8. 0,5 M kyselina sírová (H_2SO_4)

3.2.9. Roztok fenolftaleínu:

1 g fenolftaleínu sa za stáleho miešania rozpustí v 50 ml etanolu a 50 ml deionizovanej vody. Zrazenina sa odfiltruje.

3.2.10. Kyselina chlorovodíková v metanole

(250 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej p. a. sa zmieša so 750 ml metanolu).

3.2.11. Oddeľovací lievik, 250 ml

3.2.12. Odmerná banka, 50 ml

3.2.13. Odmerná banka, 500 ml

3.2.14. Odmerná banka, 1000 ml

3.2.15. Destilačná banka so zábrusom a spätným chladičom, 250 ml; varné guľôčky.

3.2.16. pH-meter

3.2.17. Fotometer na merania pri 650 nm s 1 cm až 5 cm kyvetami

3.2.18. Hruboporézny filtračný papier

3.3. Postup

Analytické vzorky sa nesmú odoberať cez penovú vrstvu.

Potrebné laboratórne sklo sa po dôkladnom vyčistení vodou pred použitím dobre prepláchne kyselinou chlorovodíkovou v metanole (3.1.10.) a následne deionizovanou vodou.

Pri odoberaní vzorky skúšaného prítoku a odtoku z čistiarne s aktivovaným kalom sa vzorka okamžite filtruje. Prvých 100 ml filtrátu sa nepoužije.

Do 250 ml oddeľovacieho lievika (3.2.11.) sa pridá, po prípadnej neutralizácii, presné množstvo vzorky. Vzorka by mala obsahovať 20 mg až 50 mg MBAS. Pri nižšom obsahu MBAS sa môže použiť až 100 ml vzorky. Ak sa použije menej než 100 ml, deionizovanou vodou sa zriedi na 100 ml. Ku vzorke sa pridá 10 ml tlmivého roztoku (3.2.1.), 5 ml neutrálneho roztoku metylénovej modrej (3.2.1.) a 15 ml chloroformu (3.2.4.). Zmes sa opatrne pretrepáva jednu minútu. Po oddelení fáz sa chloroformová vrstva odpustí do druhého oddeľovacieho lievika so 110 ml deionizovanej vody a 5 ml kyslého roztoku metylénovej modrej (3.2.3.). Zmes sa pretrepáva jednu minútu. Chloroformová vrstva sa odpustí do odmernej banky (3.2.12.) cez vatový filter vopred vymytý alkoholom a zmáčaný chloroformom.

Alkalické a kyslé roztoky sa trikrát extrahujú, pričom pri druhej a tretej extrakcii sa použije 10 ml chloroformu. Spojené chloroformové extrakty sa prefiltrujú cez ten istý vatový filter a doplnia sa až po značku 50 ml banky (3.2.12.) chloroformom použitým na premytie vaty. Zmeria sa absorbancia chloroformového roztoku oproti chloroformu pri 650 nm v 1 cm až 5 cm kyvetách. Celý postup sa vykoná so slepým pokusom.

3.4. Kalibračná krivka

Zo štandardného roztoku metylesteru kyseliny dodecylbenzénsulfónovej (tetrapropylénový typ, molová hmotnosť 340) po zmydelnení v hydroxide draselnom sa pripraví kalibračný roztok.

MBAS sa počíta ako dodecylbenzénsulfonát sodný (molová hmotnosť 348).

Príprava základného roztoku

V banke s guľatým dnom sa naváži 400 mg až 500 mg metylesteru kyseliny dodecylbenzénsulfónovej (3.2.5.) s presnosťou na 0,1 mg a pridá sa 50 ml etanolového roztoku hydroxidu draselného (3.2.6.) a niekoľko varných guľôčok. Varí sa pod spätným chladičom jednu hodinu. Po ochladení sa chladič a zábrus premyje 30 ml etanolu a pridá sa k obsahu banky. Roztok sa titruje kyselinou sírovou na fenolftaleín až do odfarbenia. Roztok sa preleje do 1 000 ml odmernej banky (3.2.14.), doplní sa po značku deionizovanou vodou a premieša sa.

Štandardný roztok obsahuje:

$$\frac{E \times 1{,}023}{20\ 000} \quad \text{mg MBAS v 1 ml,}$$

kde E = hmotnosť vzorky v mg.

Na zostrojenie kalibračnej krivky sa odoberie 1, 2, 4, 6, 8 ml štandardného roztoku a doplní sa deionizovanou vodou na 100 ml. Postupuje sa tak, ako je to opísané v 3.3. (vrátane slepého pokusu).

3.5. Výpočet výsledkov

Obsah aniónových tenzidov vo forme MBAS vo vzorke sa odčíta z kalibračnej krivky (3.4.). Celkový obsah MBAS vo vzorke sa vypočíta podľa vzťahu:

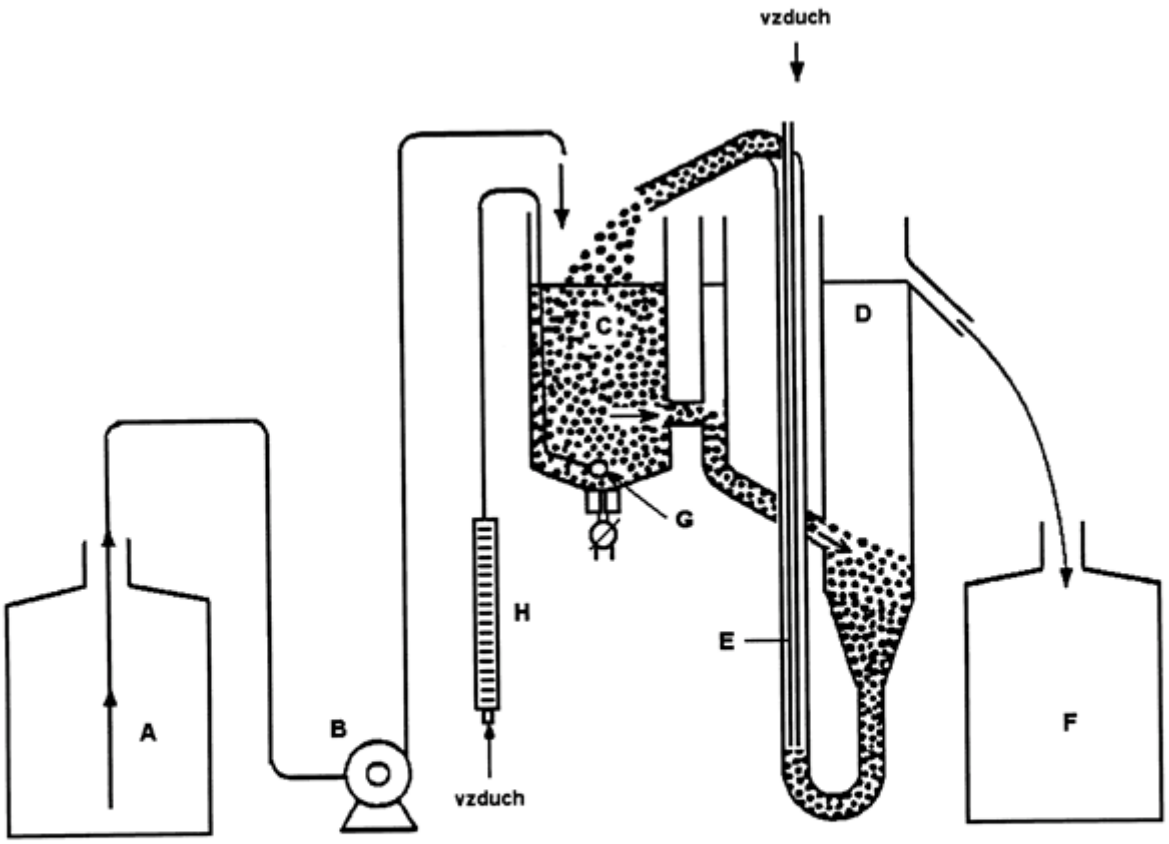
$$\frac{\text{mg MBAS} \times 1\ 000}{V} = \text{mg MBAS/l,}$$

kde V = objem použitej vzorky (v ml).

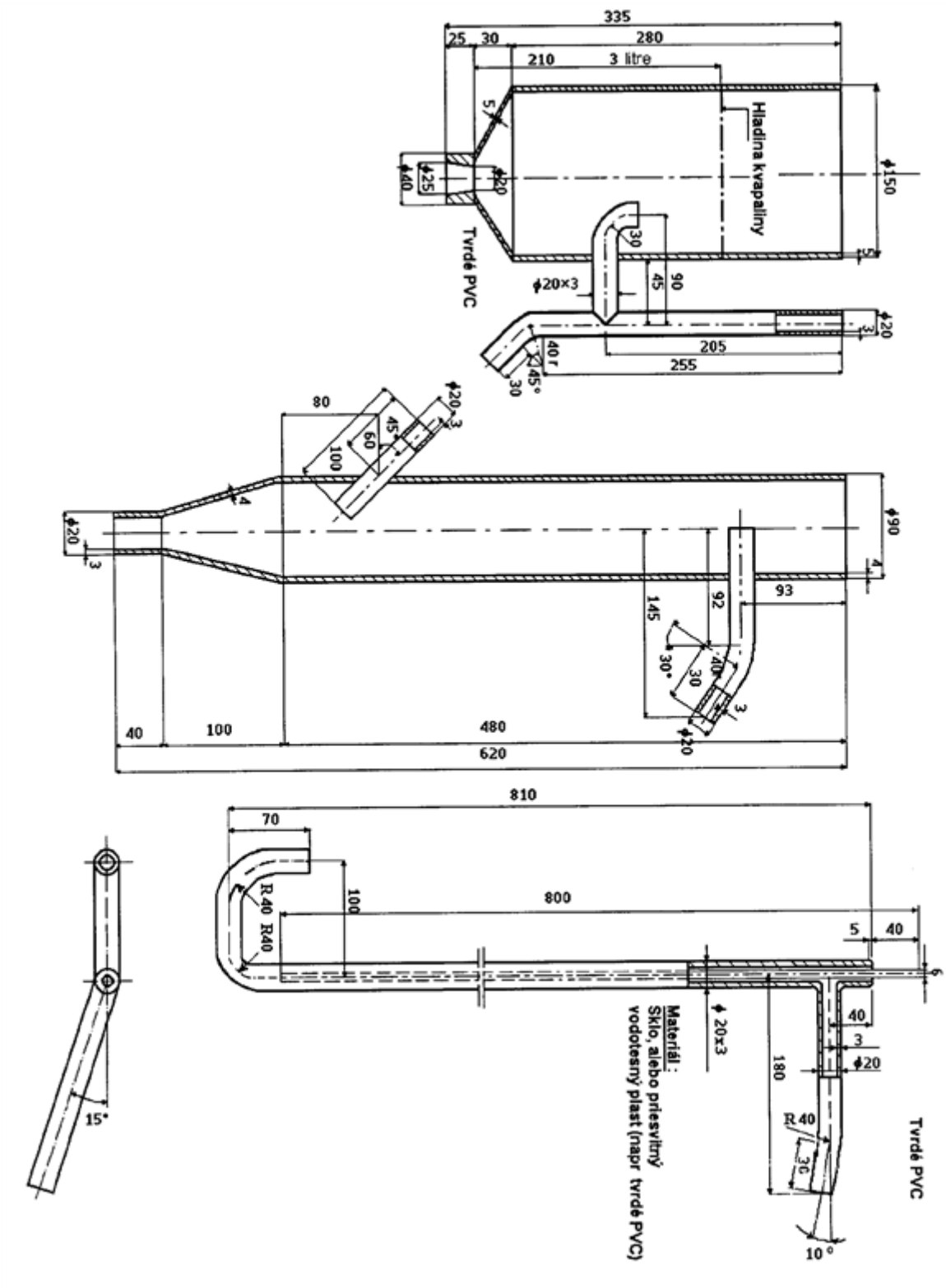
Výsledky sa vyjadrujú ako dodecylbenzénsulfonát sodný (molová hmotnosť 348).

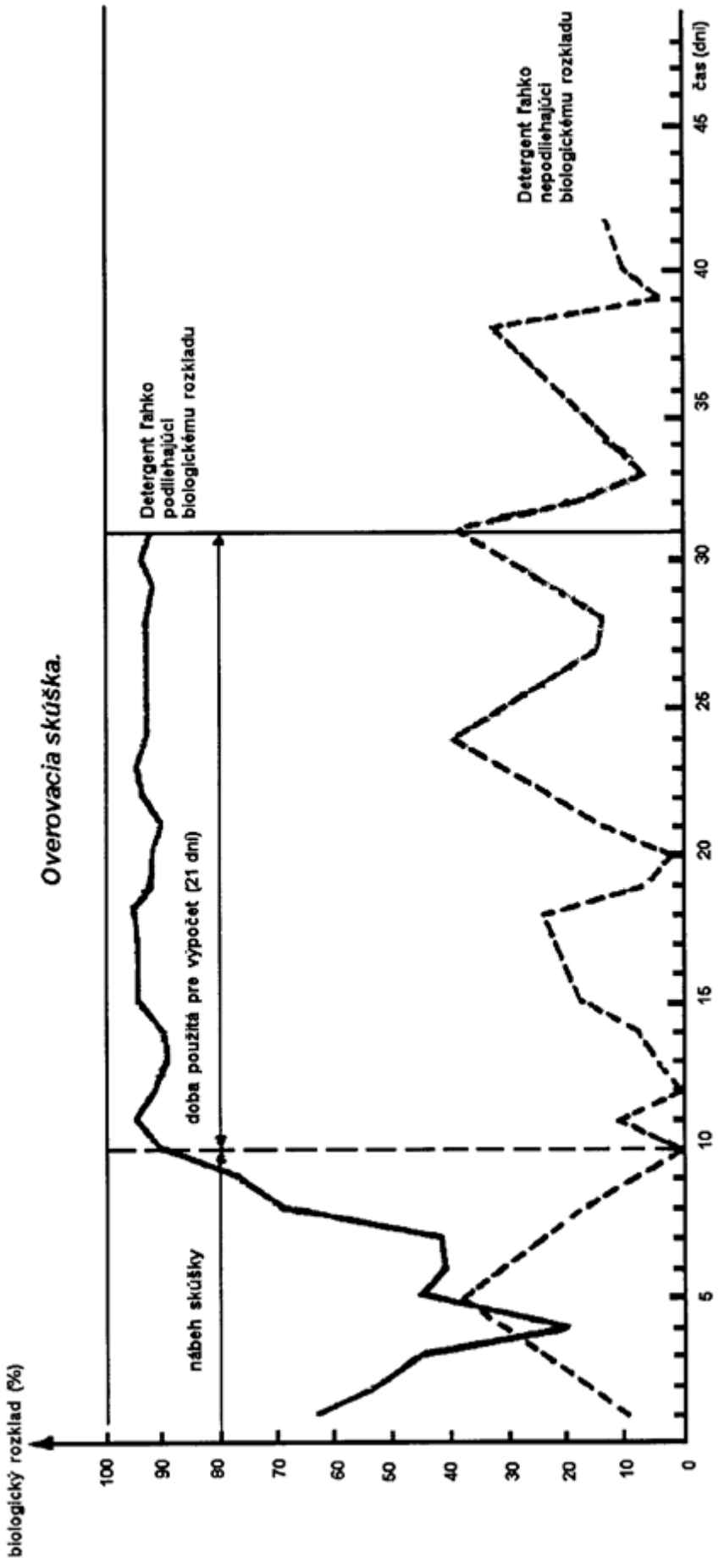
3.6. Vyjadrenie výsledkov

Výsledky sa udávajú v mg MBAS/l s presnosťou na 0,1.

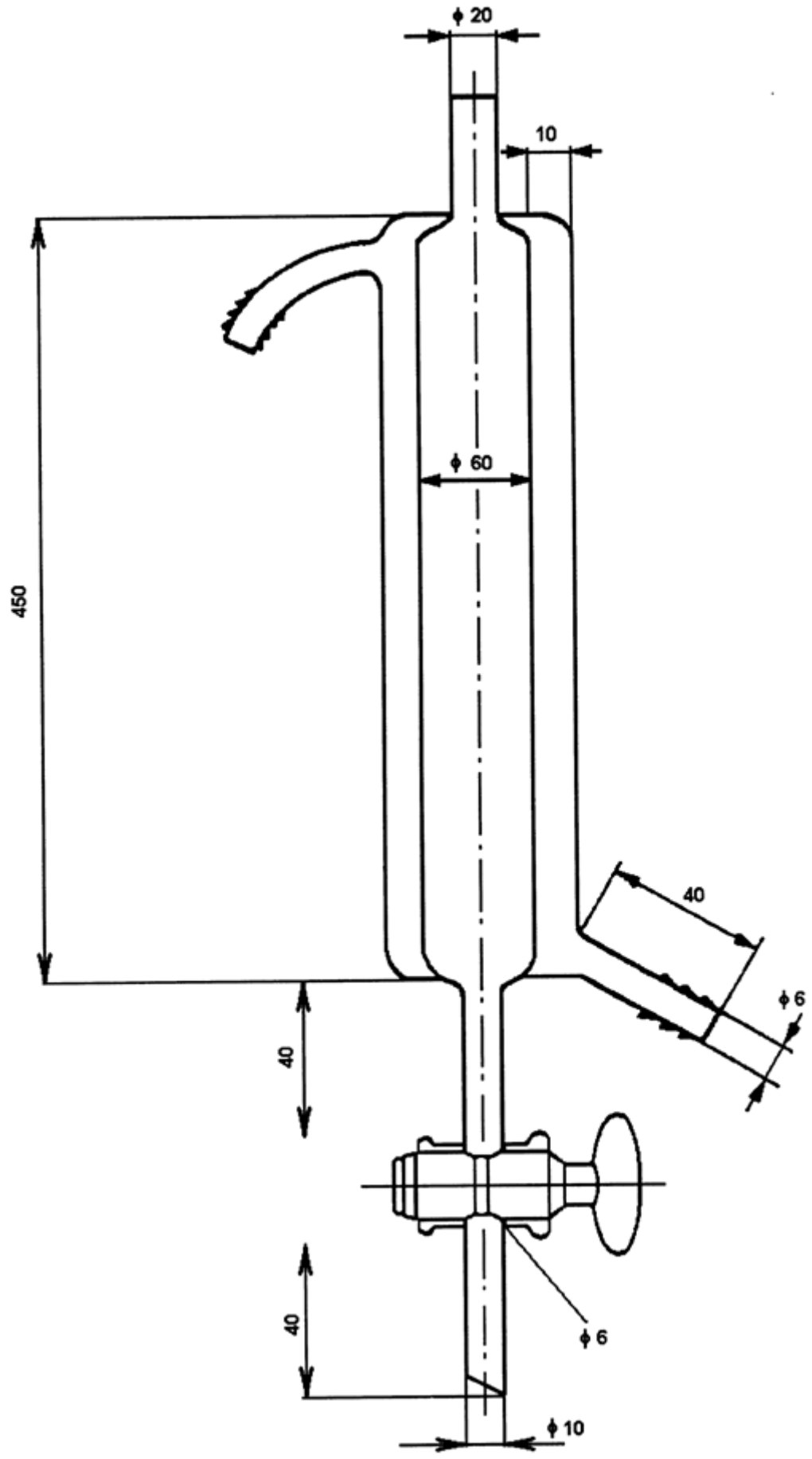


A. Zásobná nádoba
B. Dávkovacie čerpadlo
C. Prevzdušňovacia nádoba (kapacita 3 l)
D. Usadzovacia nádrž
E. Mamutie čerpadlo
F. Zberná nádrž
G. Prevzdušňovač
H. Vzduchový prietokomer


335
25
30
280
210
3 litre
Hladina kvapaliny
Tvrdé PVC
ϕ20×3
205
255
80
100
60
45°
ϕ90
145
92
93
30°
40
480
620
810
70
R40
800
5
Materiál :
Sklo, alebo priesvitný
vodotesný plast (napr tvrdé PVC)
ϕ20x3
180
15°
10°


Overovacia skúška.
biologický rozklad (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
čas (dni)
nábeh skúšky
doba použitá pre výpočet (21 dni)
Detergent ľahko podliehajúci biologickému rozkladu
Detergent ľahko nepodliehajúci biologickému rozkladu

Výpočet biologickej odbúrateľnosti


ϕ 20
10
ϕ 60
450
40
ϕ 6
40
40
ϕ 6
ϕ 10

Vyhrievaná výmenná kolóna

(Všetky rozmery sú uvedené v milimetroch)

Príloha č. 2
k vyhláške č. 423/2001 Z. z.

METÓDY KONTROLY BIOLOGICKEJ ODBÚRATEĽNOSTI NEIÓNOVÝCH POVRCHOVO AKTÍVNYCH LÁTOK

1. Referenčná metóda a podmienky jej výkonu (Potvrdzovací test)

1.1. Stanovenie pojmov

Neiónové povrchovo aktívne látky (tenzidy) na účely tejto prílohy sú povrchovo aktívne látky, ktoré sa stanovia po prechode cez katiónový a aniónový menič iónov podľa analytického predpisu uvedeného ako látka aktívna na bizmut (BiAS: bismuth-active substance).

1.2. Potrebné vybavenie

Na meranie sa používa zariadenie s aktivovaným kalom, ktoré je schematicky znázornené na obrázku č. 1 a podrobnejšie zobrazené na obrázku č. 2.

Zariadenie pozostáva zo zásobnej nádrže A na modelovú odpadovú vodu, z dávkovacieho čerpadla B, z prevzdušňovacej nádoby C, zo sedimentačnej nádoby D, zo vzduchového čerpadla na tlakový vzduch E (mamutové čerpadlo) na recirkuláciu aktivovaného kalu a zo zbernej nádoby F na odtekajúcu spracovanú odpadovú vodu.

Nádoby A a F s objemom najmenej 24 l sú vyrobené zo skla alebo z vhodného plastu. Čerpadlo B má zaručovať rovnomerný prítok umelej odpadovej vody k prevzdušňovacej nádobe; v normálnej prevádzke sa v nádobe nachádzajú 3 l odpadovej vody. V nádobe C je v jej kužeľovitom dne umiestnená sklená frita G na prevzdušňovanie. Vzduch vháňaný cez fritu sa meria prietokomerom H.

1.3. Modelová odpadová voda

Na vykonanie testu sa používa modelová odpadová voda. Na tento účel sa na 1 l pitnej vody rozpustí:

160 mg peptónu,

110 mg mäsového extraktu,

30 mg močoviny ($CO(NH_2)_2$)

7 mg chloridu sodného (NaCl),

4 mg chloridu vápenatého ($CaCl_2$. 2 H_2O),

2 mg síranu horečnatého ($MgSO_2$. 7 H_2O),

28 mg hydrogenfosforečnanu didraselného (K_2HPO_4)a

10 ±1 mg BiAS.

BiAS sa extrahuje zo skúšaného materiálu metódou uvedenou v tejto prílohe.

Modelová odpadová voda sa denne pripravuje čerstvá.

1.4. Príprava vzoriek

1.4.1. Čisté povrchovo aktívne látky sa testujú bez predbežnej úpravy. Na prípravu modelovej odpadovej vody (1.3.) sa stanoví obsah BiAS.

1.4.2. Pri pracích prostriedkoch a čistiacich prostriedkoch pripravených na základe receptúry sa zistí obsah BiAS, MBAS a mydla. Extrahuje sa alkoholom a oddelí sa BiAS (bod 2). Obsah BiAS v extrakte musí byť pre výrobu modelovej odpadovej vody známy.

1.5. Prevádzka skúšobného zariadenia

Na začiatku testu sa prevzdušňovacia nádoba C, ako aj sedimentačná nádoba D naplnia modelovou odpadovou vodou. Sedimentačná nádoba D sa upevní v takej výške, aby sa v prevzdušňovacej nádobe C nachádzali 3 l.

Očkovanie sa uskutoční s 3 ml tekutého odpadu z čistiarne odpadovej vody dobrej kvality, ktorý sa čerstvo odoberie z odtoku biologickej čistiarne odpadových vôd určenej na odpadovú vodu z domácností. Vzorka z odtoku sa udržiava v aeróbnych podmienkach od odobratia až po použitie. Zapne sa prívod vzduchu G, vzduchové čerpadlo na tlakový vzduch E a dávkovacie čerpadlo B. Prítok modelovej odpadovej vody do prevzdušňovacej nádoby C musí byť 1 l/hod., čo zodpovedá priemernému času jej zotrvania v prevzdušňovacej nádobe – tri hodiny.

Prívod vzduchu sa nastaví tak, aby obsah prevzdušňovacej nádoby C zotrval stále v suspenznom stave a aby sa dodržal minimálny obsah rozpusteného kyslíka 2 mg/l. Tvorbe peny sa zabráni vhodnými prostriedkami. Nesmú sa použiť odpeňovacie prostriedky, ktoré majú inhibujúci vplyv na aktivovaný kal, ani také prostriedky, ktoré obsahujú BiAS. Čerpadlo E sa nastaví tak, aby bol neustále zabezpečený rovnomerný spätný tok aktivovaného kalu zo sedimentačnej nádoby D k prevzdušňovacej nádobe C. Kal nazhromaždený na dne sedimentačnej nádoby D alebo v spätnom toku sa najmenej raz denne privedie späť do obehu rozmiešaním sedimentu kefkou alebo inými vhodnými prostriedkami. Ak sa kal neusadzuje, jeho sedimentáciu a zahusťovanie možno zlepšiť prípadným opakovaným pridaním po 2 ml 5 % roztoku chloridu železitého.

Voda odtekajúca zo sedimentačnej nádoby D sa zachytáva v zbernej nádobe F počas 24 hodín. Po uplynutí tohto času a po dôkladnom premiešaní sa odoberie vzorka. Následne sa zberná nádoba F starostlivo vyčistí.

1.6. Kontrola meracieho zariadenia

Obsah BiAS v modelovej odpadovej vode (v mg/l) sa stanoví bezprostredne pred použitím.

Obsah BiAS (v mg/l) v odtoku zachytenom v zbernej nádobe F počas 24 hodín sa analyticky stanoví podľa tej istej metódy bezprostredne po odobratí vzorky; ak to nie je možné, vzorka sa zakonzervuje (prednostne zmrazením).

Koncentrácia sa stanoví s presnosťou na 0,1 mg/l BiAS.

Na kontrolu bezchybnej prevádzky meracieho zariadenia sa dvakrát do týždňa zmeria CHSK alebo DOC odpadovej vody prefiltrovanej cez sklené vlákna v zbernej nádobe F a prefiltrovanej modelovej odpadovej vody v zásobnej nádobe A.

Po dosiahnutí nábehu biologického rozkladu BiAS, ktorý je rovnaký temer na deň, sa tendencia priebehu procesu ustáli, to znamená, že po skončení doby nábehu podľa obrázku č. 3 by sa mala naďalej neustále znižovať hodnota CHSK alebo DOC.

Sušina aktivovaného kalu v g/l v prevzdušňovacej nádobe sa zisťuje dvakrát do týždňa. Ak je jej obsah väčší než 2,5 g/l, nadbytok aktivovaného kalu sa odstráni.

Test biologickej odbúrateľnosti sa vykoná pri približne konštantnej teplote miestnosti v rozsahu 19 °C až 24 °C.

1.7. Výpočet biologickej odbúrateľnosti

Biologická odbúrateľnosť BiAS v percentách sa vypočítava denne z obsahu BiAS v mg/l modelovej odpadovej vody a odtoku nazbieraného v zbernej nádobe F.

Vypočítané hodnoty biologickej odbúrateľnosti sa graficky znázornia podľa obrázku č. 3.

Výpočet hodnôt biologickej odbúrateľnosti BiAS sa určí ako aritmetický priemer z hodnôt biologickej odbúrateľnosti, ktoré sa zistili po skončení doby nábehu počas 21 po sebe nasledujúcich dní pri konštant-nom odbúravaní v bezporuchovej prevádzke. Doba nábehu nesmie v žiadnom prípade trvať viac než šesť týždňov.

Denné hodnoty biologickej odbúrateľnosti sa vypočítajú s presnosťou na 0,1 %; konečný výsledok sa však zaokrúhli na celé čísla.

Počet stanovení možno obmedziť, avšak na zistenie strednej hodnoty sa použijú výsledky z najmenej 14 denných odberov vzoriek, ktoré sa rozdelia na obdobie 21 dní nasledujúcich po dobe nábehu.

2. Predbežné spracovanie analyzovaného materiálu

2.1. Úvodné poznámky

2.1.1. Spracovanie vzoriek

Pri stanovení biologickej odbúrateľnosti neiónových povrchovo aktívnych látok v pracích prostriedkoch a čistiacich prostriedkoch potvrdzovacím testom sa pri spracovaní vzoriek postupuje takto:

Produkty	**Spracovanie vzoriek**
Neiónové tenzidy	Žiadne
Pracie prostriedky a čistiace prostriedky	Extrakcia alkoholom a následná izolácia neiónových tenzidov výmenou iónov

Účelom extrakcie je odstránenie nerozpustných a anorganických zložiek komerčného produktu, ktoré by mohli narušať test biologickej odbúrateľnosti.

2.1.2. Metóda výmeny iónov

Na uskutočnenie testu biologickej odbúrateľnosti je potrebné izolovanie a oddelenie neiónových tenzidov od mydla, aniónových a katiónových tenzidov.

Tento výsledok sa docieli metódou výmeny iónov prostredníctvom makroporéznej iónomeničovej živice a vhodných elučných prostriedkov na frakčnú elúciu. Týmto spôsobom sa v jednom pracovnom úkone izoluje mydlo, aniónové a neiónové tenzidy.

2.1.3. Analytická kontrola

Koncentrácia aniónových a neiónových tenzidov v pracích prostriedkoch a čistiacich prostriedkoch sa po homogenizácii stanoví analytickou metódou MBAS a BiAS. Obsah mydla sa stanoví prostredníctvom vhodnej analytickej metódy.

Táto analýza produktu je potrebná na výpočet množstiev, ktoré sú nevyhnutné na prípravu frakcií pre test biologickej odbúrateľnosti.

Kvantitatívna extrakcia nie je potrebná; malo by sa však extrahovať najmenej 80 % neiónových tenzidov. Spravidla sa získa 90 % a viac neiónových tenzidov.

2.2. Princíp

Z homogénnej vzorky (prášok, pasty a predtým vysušené roztoky) sa získa etanolový extrakt, ktorý obsahuje tenzidy, mydlo a ostatné zložky vzorky pracích prostriedkov a čistiacich prostriedkov rozpustné v alkohole.

Etanolový extrakt sa dosucha odparí, rozpustí sa v zmesi izopropanolu s vodou a tento roztok sa nechá prejsť cez kombináciu meničov iónov zo silne kyslého katexu a makroporézneho anexu zahriateho na 50 °C. Táto teplota je potrebná, aby sa zabránilo vyzrážaniu mastných kyselín v kyslom prostredí.

Katiónové tenzidy, ktoré by mohli narúšať test biologickej odbúrateľnosti a analytickú metódu, sa eliminujú katexom nasadeným nad anexom.

Eluát vytekajúci z kombinovaných meničov iónov obsahuje neiónové tenzidy, ktoré sa získajú odparením rozpúšťadla z eluátu.

2.3. Chemikálie a prístroje

2.3.1. Deionizovaná voda

2.3.2. Etanol, 95 objemových % C_2H_5OH (prípustný denaturačný prostriedok: metyletylketón alebo metanol).

2.3.3. Zmes izopropanolu s vodou pripravená z 50 objemových dielov izopropanolu ($CH_3CHOH\text{-}CH_3$) a 50 objemových dielov vody (2.3.1.).

2.3.4. Roztok hydrogenuhličitanu amónneho pripravený rozpustením 0,3 mol NH_4HCO_3 v 1 000 ml zmesi izopropanolu s vodou pozostávajúcej zo 60 objemových dielov izopropanolu a 40 objemových dielov vody (2.3.1.).

2.3.5. Katex (KAT), silno kyslý, odolný voči alkoholu (50 – 100 mesh).

2.3.6. Anex (AAT), makroporézny, Merck Levatit MP 7080 (70 – 150 mesh) alebo rovnocenný.

2.3.7. Kyselina chlorovodíková, 10 hmotnostných %.

2.3.8. Destilačná banka s kónickým zábrusom a so spätným chladičom, obsah 2 000 ml.

2.3.9. Nuča (vyhrievateľná) pre papierové filtre, priemer 90 mm.

2.3.10. Odsávačka, 2 000 ml.

2.3.11. Iónomeničový stĺpec s vyhrievaným plášťom a kohútom: Priemer vnútornej rúry 60 mm, výška 450 mm (obrázok č. 4).

2.3.12. Vodný kúpeľ

2.3.13. Vákuová sušiareň

2.3.14. Termostat

2.3.15. Rotačná vákuová odparka

2.4. Príprava extraktu a oddelenie neiónových tenzidov

2.4.1. Príprava extraktu

Pre test biologickej odbúrateľnosti je potrebných asi 25 g povrchovo aktívnej látky ako BiAS.

Pri príprave extraktov pre testy biologickej odbúrateľnosti musí byť jednorazovo extrahované množstvo produktu obmedzené najviac na 2 000 g. Preto na test biologickej

odbúrateľnosti môže byť potrebná dvakrát alebo častejšie opakovaná extrakcia, aby sa získalo nevyhnutné množstvo aktívnej látky.

Podľa skúsenosti je šaržovité získavanie extraktov pracovno-technicky výhodnejšie než práca s väčším množstvom.

2.4.2. Oddelenie zložiek rozpustných v alkohole

Po vnesení 250 g skúmaného pracieho prostriedku alebo čistiaceho prostriedku do 1 250 ml etanolu sa zmes zahreje do varu. Zmes sa za stáleho miešania varí pod spätným chladičom jednu hodinu. Horúci alkoholový roztok sa prefiltruje cez nuču zahriatu na 50 oC s filtrom s hrubými pórmi a rýchlo sa odsaje. Následne sa banka a nuča vypláchnu 200 ml horúceho etanolu. Filtrát a preplachovací alkohol sa zachytia v prázdnej odsávačke.

Pri pastovitých a kvapalných produktoch sa naváži toľko pracích prostriedkov a čistiacich prostriedkov, aby bolo prítomných najviac 25 g aniónového tenzidu a 35 g mydla. Toto navážené množstvo sa vysuší. Vysušený zvyšok sa rozpustí v 2 000 ml etanolu. Postup skúmania sa opakuje.

Ak má práškovitý prací prostriedok alebo čistiaci prostriedok výrazne nižšiu sypnú hmotnosť (menej ako 300 g/l), odporúča sa zvýšiť množstvo etanolu až po zmiešavací pomer 20 : 1.

Etanolový filtrát sa odparí dosucha s výhodou pomocou rotačnej odparky. Ak je potrebné väčšie množstvo extraktu, postup sa opakuje. Zvyšok sa rozpustí v 5 000 ml zmesi izopropanolu s vodou.

2.4.3. Príprava iónomeničových stĺpcov

Katexový stĺpec

600 ml KAT (2.3.5.) sa nasype do 3 000 ml kadičky, zaleje sa 2 000 ml kyseliny chlorovodíkovej (2.3.7.) a za občasného miešania sa nechá stáť. Kyselina sa dekantuje a KAT sa spláchne deionizovanou vodou do stĺpca (2.3.11.), do ktorého bol predtým vložený chumáč sklenej vaty. Stĺpec sa premyje deionizovanou vodou pri rýchlosti prietoku 10 až 30 ml/min. až do neprítomnosti chloridov. Následne sa voda vytesní zmesou izopropanolu s vodou (2.3.3.) pri rýchlosti prietoku tiež 10 až 30 ml/min. Tým je stĺpec KAT pripravený na prevádzku.

Anexový stĺpec

600 ml AAT (2.3.6.) sa nasype do kadičky a dokonale sa zaleje 2 000 ml deionizovanej vody. Menič iónov sa nechá najmenej dve hodiny napučiavať. Následne sa AAT spláchne deionizovanou vodou do stĺpca, do ktorého bol predtým vložený chumáč sklenej vaty.

Stĺpec sa vymýva 0,3M roztokom hydrogenuhličitanu amónneho (2.3.4.) až po neprítomnosť chloridov. Na to je potrebných asi 5 000 ml roztoku. Následne sa dodatočne premyje 2 000 ml deionizovanej vody. Voda sa vytesní 2 000 ml zmesi izopropanolu s vodou (2.3.3.) pri rýchlosti prietoku 10 až 30 ml/min. Stĺpec AAT sa teraz nachádza vo forme OH^- a je pripravený na prevádzku.

2.4.4. Postup výmeny iónov

Obidva iónomeničové stĺpce sa spoja takým spôsobom, aby sa stĺpec KAT nachádzal pred stĺpcom AAT. Iónomeničové stĺpce sa zahrievajú za použitia termostatu na 50 °C. 5 000 ml roztoku získaného postupom podľa 2.4.2. sa zahreje na 60 °C a horúci roztok sa nechá prejsť pri rýchlosti prietoku 20 ml/min. cez kombináciu stĺpcov. Nakoniec sa stĺpce vymyjú 1 000 ml horúcej zmesi izopropanolu s vodou (2.3.3.).

Na získanie neiónových tenzidov sa spojí filtrát a vymývací alkohol a odparí sa dosucha s výhodou pomocou rotačnej odparky. Vysušený zvyšok obsahuje BiAS. Pridá sa deionizovaná voda, až kým sa nedosiahne definovaný objem, a stanoví sa obsah BiAS podľa 3.3. Tento roztok sa použije ako základný roztok neiónových povrchovo aktívnych látok na test biologickej odbúrateľnosti. Roztok sa uskladňuje pri teplotách pod 5 °C.

2.4.5. Regenerácia použitých meničov

Menič katiónov sa po použití zlikviduje.

Menič aniónov sa regeneruje preliatím asi 5 000 ml až 6 000 ml roztoku hydrogenuhličitanu amónneho (2.3.4.) cez stĺpec pri rýchlosti prietoku asi 10 ml/min., až kým je eluát bez obsahu aniónových tenzidov (test na metylénovú modrú). Nakoniec sa cez menič aniónov preleje ešte 2 000 ml zmesi izopropanolu s vodou (2.3.3.).

Po tomto je menič aniónov opäť pripravený na prevádzku.

3. Stanovenie neiónových povrchovo aktívnych látok pri teste biologickej odbúrateľnosti

3.1. Princíp

Povrchovo aktívne látky sa po premiešavaní vzduchom alebo dusíkom skoncentrujú v etylacetáte a oddelia sa. V použitom množstve vzorky by mal byť obsah neiónových tenzidov v rozsahu 250 µg až 800 µg.

Po oddelení fáz a odparení rozpúšťadla sa neiónové tenzidy vo vodnom roztoku vyzrážajú modifikovaným Dragendorffovým činidlom ($KBiJ_4$ + $BaCl_2$ + ľadová kyselina octová).

Zrazenina sa odfiltruje, premyje kyselinou octovou a rozpustí sa vo vínane amónnom. Bizmut nachádzajúci sa v roztoku sa potenciometricky titrujte pri pH 4 až 5 roztokom pyrolidinditiokarbamátu za použitia hladkej platinovej indikátorovej elektródy a kalomelovej alebo Ag/AgCl referenčnej elektródy.

Metóda je použiteľná pre neiónové tenzidy so 6 až 30 alkylénoxidovými skupinami.

Výsledok titrácie sa násobí empirickým kalibračným faktorom 54, čím sa prepočíta na porovnávaciu látku nonylfenol s 10 molmi etylénoxidu (NP 10).

3.2. Chemikálie a prístroje

Všetky vodné roztoky sa pripravujú s deionizovanou vodou (2.3.1.).

3.2.1. Čistý etylacetát, čerstvo destilovaný.

3.2.2. Hydrogenuhličitan sodný ($NaHCO_3$) p. a.

3.2.3. Zriedená kyselina chlorovodíková (HCl)

(20 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej p. a. sa doplní vodou na 1 000 ml).

3.2.4. Metanol p. a., čerstvo destilovaný, sa uskladňuje v sklených fľašiach.

3.2.5. Brómkrezolový purpur, 0,1 g v 100 ml/l metanolu.

3.2.6. Zrážacie činidlo

Zrážacie činidlo je zmesou dvoch objemových dielov roztoku A a jedného objemového dielu roztoku B. Zmes sa uschováva v hnedej fľaši a má trvanlivosť jeden týždeň.

3.2.6.1. Roztok A

1,7 g dusičnanu bizmutitého p. a. ($BiONO_3.H_2O$) sa rozpustí v 20 ml kyseliny octovej a doplní sa vodou na 100 ml. Rozpustí sa 65 g jodidu draselného p. a. v 200 ml vody. Obidva tieto roztoky sa zmiešajú v 1 000 ml odmernej banke, pridá sa 200 ml kyseliny octovej (3.2.7.) a doplní sa vodou po značku.

3.2.6.2. Roztok B

290 g chloridu bárnatého ($BaCl_2.2\ H_2O$) p. a. sa rozpustí v 1 000 ml vody.

3.2.7. Kyselina octová, 99- až 100-percentná (kyselina octová nižšej koncentrácie nie je vhodná).

3.2.8. Roztok vínanu amónneho: zmieša sa 12,4 g kyseliny vínnej p. a. a 12,4 ml roztoku amoniaku p. a. (d = 0,91 g/ml) a doplní sa vodou na 1 000 ml (alebo sa použije ekvivalentné množstvo vínanu amónneho p. a.).

3.2.9. Roztok amoniaku: 40 ml roztoku amoniaku p. a. (d = 0,91 g/ml) sa zriedi vodou na 1 000 ml.

3.2.10. Štandardný acetátový tlmivý roztok: Do kadičky sa dá 40 g hydroxidu sodného p. a., rozpustí sa v približne 500 ml vody a ochladí sa. Pridá sa 120 ml kyseliny octovej (3.2.7.). Po dôkladnom zmiešaní a ochladení sa roztok preleje do 1 000 ml odmernej banky a doplní sa vodou po značku.

3.2.11. Roztok pyrolidínditiokarbamátu (ďalej len „karbamátový roztok“)

103 mg sodnej soli kyseliny pyrolidínditiokarbónovej ($C_5H_8NNaS_2.2\ H_2O$) sa rozpustí v približne 500 ml vody, pridá sa 10 ml n-amylalkoholu p. a. a 0,5 g hydrogenuhličitanu sodného p. a. a doplní sa na 1 000 ml.

3.2.12. Roztok síranu meďnatého (na kalibráciu roztoku 3.2.11.)

Základný roztok

1,249 g síranu meďnatého p. a. ($CuSO_4.5\ H_2O$) sa zmieša s 50 ml 1 N H_2SO_4 a doplní sa vodou na 1 000 ml.

Kalibračný roztok

50 ml základného roztoku sa zmieša s 10 ml 1 N H_2SO_4 a doplní sa vodou na 1 000 ml.

3.2.13. Chlorid sodný p. a.

3.2.14. Prístroj na vyfukovanie bubliniek z tenzidu (obrázok č. 5). Priemery skleného filtračného prevzdušňovača a valca majú byť rovnakej veľkosti.

3.2.15. Deliaci lievik, 250 ml.

3.2.16. Magnetická miešačka s miešadielkom, 25 mm až 30 mm.

3.2.17. Goochov téglik, priemer perforovaného dna 25 mm, typ G 4.

3.2.18. Okrúhly filter z netkaného skleného rúna, priemer 27 mm, priemer vláken 0,5 μm až 1,5 μm.

3.2.19. Dve odsávacie fľaše s výstupkom a gumovou manžetou, objem 250 ml a 500 ml.

3.2.20. Registračný potenciometer s hladkou platinovou indikačnou elektródou a kalomelovou alebo Ag/AgCl referenčnou elektródou (merací rozsah 250 mV), s automatickou byretou s obsahom 20 ml až 25 ml alebo alternatívne príslušné manuálne zariadenie.

3.3. Postup

3.3.1. Skoncentrovanie a oddelenie povrchovo aktívnych látok

Vodná vzorka sa prefiltruje cez filter s hrubými pórmi. Prvých 100 ml filtrátu sa nepoužije.

Do vyfukovacieho prístroja, ktorý bol predtým prepláchnutý etylacetátom, sa pridá odmerané množstvo vzorky, ktoré má obsahovať 250 µg až 800 µg neiónových tenzidov. Na zlepšenie oddeľovacieho účinku sa pridá 100 g chloridu sodného a 5 g hydrogenuhličitanu sodného.

Ak objem vzorky prekročí 500 ml, tieto soli sa dajú do vyfukovacieho prístroja v tuhej forme a rozpustia sa zavádzaním dusíka alebo vzduchu.

Ak sa použije menšie množstvo vzorky, tieto soli sa rozpustia v 400 ml vody a pridajú sa vo forme roztoku. V každom prípade sa vyfukovací prístroj doplní vodou až po horný vypúšťací kohút. Do vodnej fázy sa opatrne pridá 100 ml etylacetátu. Premývacia fľaša sa za prívodu prúdu plynu (dusík alebo vzduch) naplní asi do dvoch tretín etylacetátom. Cez zabudovaný prietokomer sa aparatúrou vedie tok plynu rýchlosťou 30 až 60 l/hod.

Prietok plynu sa spočiatku postupne zvyšuje. Množstvo plynu sa nastaví tak, aby fázy zostali viditeľne oddelené a aby sa zabránilo zmiešaniu fáz a prechodu etylacetátu do roztoku. Po piatich minútach sa prítok plynu zastaví. Ak sa objem organickej fázy rozpustením vo vode zmenšil o viac než 20 %, pracovný úkon sa opakuje so zníženým prietokom plynu.

Organická fáza sa vypustí do oddeľovacieho lievika. Vodná fáza, ktorá sa prípadne usadila v oddeľovacom lieviku (má to byť len niekoľko mililitrov), sa prenesie späť do vyfukovacieho prístroja a etylacetátová fáza sa prefiltruje cez suchý filter s hrubými pórmi do 250 ml kadičky.

Do vyfukovacieho prístroja sa opätovne dá 100 ml etylacetátu a vzduch alebo dusík sa nechá prúdiť ďalších päť minút. Organická fáza sa vypustí do oddeľovacieho lievika použitého už pri prvom oddeľovaní. Vodná fáza sa nepoužije a organická fáza sa nechá prejsť cez rovnaký filter. Oddeľovací lievik a filter sa opláchnu 20 ml etylacetátu. Extrakt etylacetátu sa na vodnom kúpeli v digestore odparí dosucha. Na urýchlenie odparovania sa na povrch roztoku nasmeruje ľahký prúd vzduchu.

3.3.2. Zrážanie a filtrovanie

Sušina (odparok) získaná podľa 3.3.1. sa rozpustí v 5 ml etanolu, pridá sa 40 ml vody a 0,5 ml zriedenej kyseliny chlorovodíkovej (3.2.3.) a roztok sa premieša magnetickým miešadielkom. Do tohto roztoku sa pridá z odmerného valca 30 ml zrážacieho činidla (3.2.6.). Za neustáleho miešania sa tvorí zrazenina. Po 10 minútach sa miešanie preruší a nechá sa najmenej 5 minút postáť. Filtruje sa cez Goochov téglik, ktorého dno je vyložené filtračnou vložkou zo sklených vláken. Filter sa najskôr navlhčí 2 ml kyseliny octovej a trochu sa odsaje. Kadička, magnetické miešadielko a téglik sa dôkladne premyjú kyselinou octovou, na čo je potrebných asi 40 ml až 50 ml. Zrazeninu pevne priľnutú na kadičku nie je potrebné kvantitatívne priviesť na filter, pretože roztok získaný rozpustením zrazeniny sa pred filtráciou vnesie do zrážacej kadičky a zrazenina, ktorá tam zostala, sa rozpustí.

3.3.3. Rozpúšťanie zrazeniny

Zrazenina sa rozpustí pridaním horúceho roztoku vínanu amónneho (asi 80 oC) (3.2.8.) v troch dávkach po 10 ml. Každá dávka sa nechá niekoľko minút postáť vo filtri, skôr než sa presaje cez filter do fľaše. Obsah filtračnej fľaše sa prenesie do zrážacej kadičky. Nechá sa stiecť ďalších 20 ml roztoku vínanu amónneho po stenách zrážacej kadičky, aby sa rozpustili všetky zvyšky zrazeniny. Filtračný téglik, nadstavec a odsávacia fľaša sa premyjú 150 ml až 200 ml vody, ktorá sa prenesie do zrážacej kadičky.

3.3.4. Titrácia

Vzorka sa mieša magnetickým miešadielkom (3.2.16.), pridá sa niekoľko kvapiek roztoku brómkrezolového purpuru (3.2.5.) a upraví sa zriedeným roztokom amoniaku (3.2.9.) na farebný prechod dofialova (roztok je následkom prítomnosti zvyškov kyseliny octovej, ktoré pochádzajú z premývania, slabo kyslý). Pridá sa 10 ml štandardného acetátového tlmivého roztoku (3.2.10.), do roztoku sa zavedú elektródy a potenciometricky sa titruje karbamátovým roztokom (3.2.11.) s ponorenou špičkou byrety.

Rýchlosť titrácie nemá prekročiť 2 ml/min.

Za konečný bod sa považuje priesečník dotyčníc, ktoré sú zostrojené na obidve vetvy potenciometrickej krivky. Príležitostne pozorované sploštenie potenciometrickej krivky sa dá odstrániť vyčistením platinovej elektródy (prebrúsením brúsnym papierom).

3.3.5. Slepý pokus

Paralelne s vlastným stanovením prebieha slepý pokus, pri ktorom sa použije 5 ml metanolu a 40 ml vody a ďalej sa postupuje podľa 3.3.2. Spotreba pri slepom pokuse by mala byť menšia než 1 ml odmerného roztoku, v opačnom prípade treba pochybovať o čistote činidiel (3.2.3., 3.2.7., 3.2.8., 3.2.9., 3.2.10.), najmä o ich obsahu ťažkých kovov; v tomto prípade sa pripravia nanovo a stanovenia sa opakujú. Pri výpočte sa zohľadní výsledok slepého pokusu.

3.3.6. Kontrola presnej koncentrácie karbamátového roztoku

Presná koncentrácia karbamátového roztoku sa pri používaní stanovuje denne. Na tento účel sa titruje 10 ml kalibračného roztoku síranu meďnatého (3.2.12.) roztokom karbamátu po pridaní 100 ml vody a 10 ml štandardného acetátového tlmivého roztoku (3.2.10.).

Ak je spotrebované množstvo „a“ ml, presná koncentrácia f (faktor roztoku) sa vypočíta takto:

$f = 10/a$.

Touto presnou koncentráciou sa násobí spotreba titračného činidla.

3.4. Výpočet výsledkov

Každý neiónový tenzid má kalibračný faktor závislý od jeho zloženia, najmä od dĺžky jeho alkénoxidového reťazca. Koncentrácie neiónových tenzidov sa vyjadria pomerom k referenčnej látke: tou je nonylfenol s 10 jednotkami etylénoxidu (NP 10).

Prepočítavací faktor je 0,054.

Množstvo tenzidu prítomného vo vzorke sa pomocou tohto faktora vypočíta takto:

$(b - c) \cdot f \cdot 0{,}054$ = mg neiónového tenzidu ako NP 10,

kde

b = spotreba karbamátového roztoku v ml,

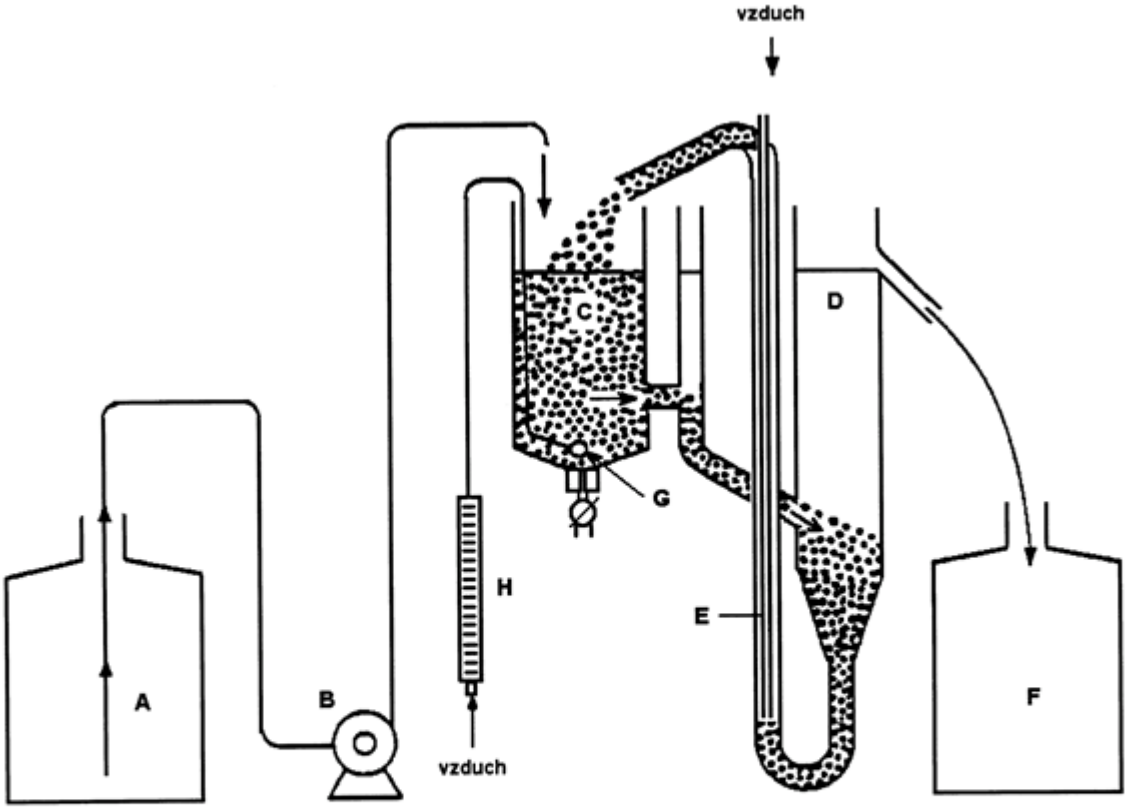
c = spotreba karbamátového roztoku pri slepom pokuse v ml,

f = faktor karbamátového roztoku.

3.5. Vyjadrenie výsledkov

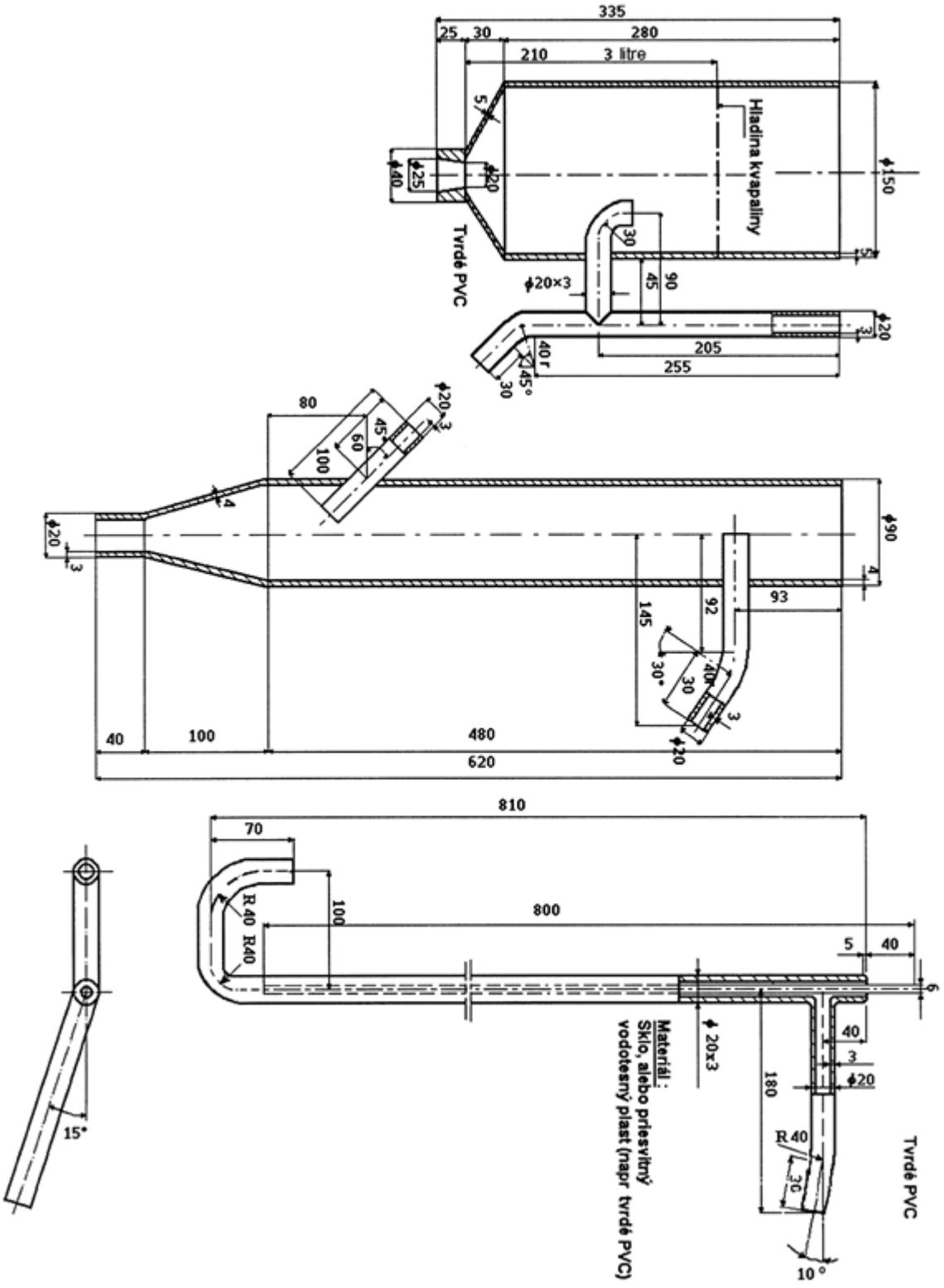
Výsledky sa udávajú v mg/l ako NP 10 s presnosťou na 0,1.

Obrázok č. 1



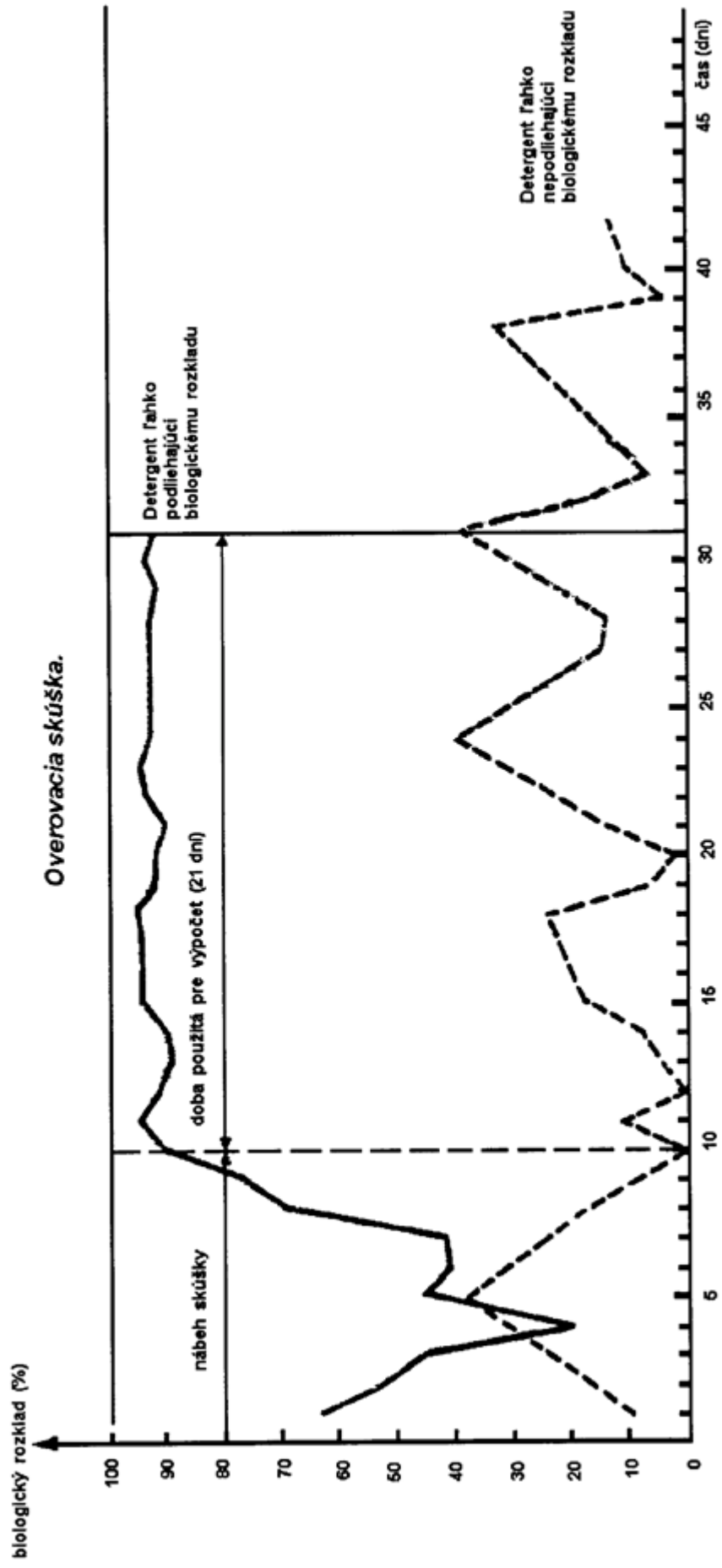
A. Zásobná nádoba
B. Dávkovacie čerpadlo
C. Prevzdušňovacia nádoba (kapacita 3 l)
D. Usadzovacia nádrž
E. Mamutie čerpadlo
F. Zberná nádrž
G. Prevzdušňovač
H. Vzduchový prietokomer

Obrázok č. 2



Obrázok č. 3

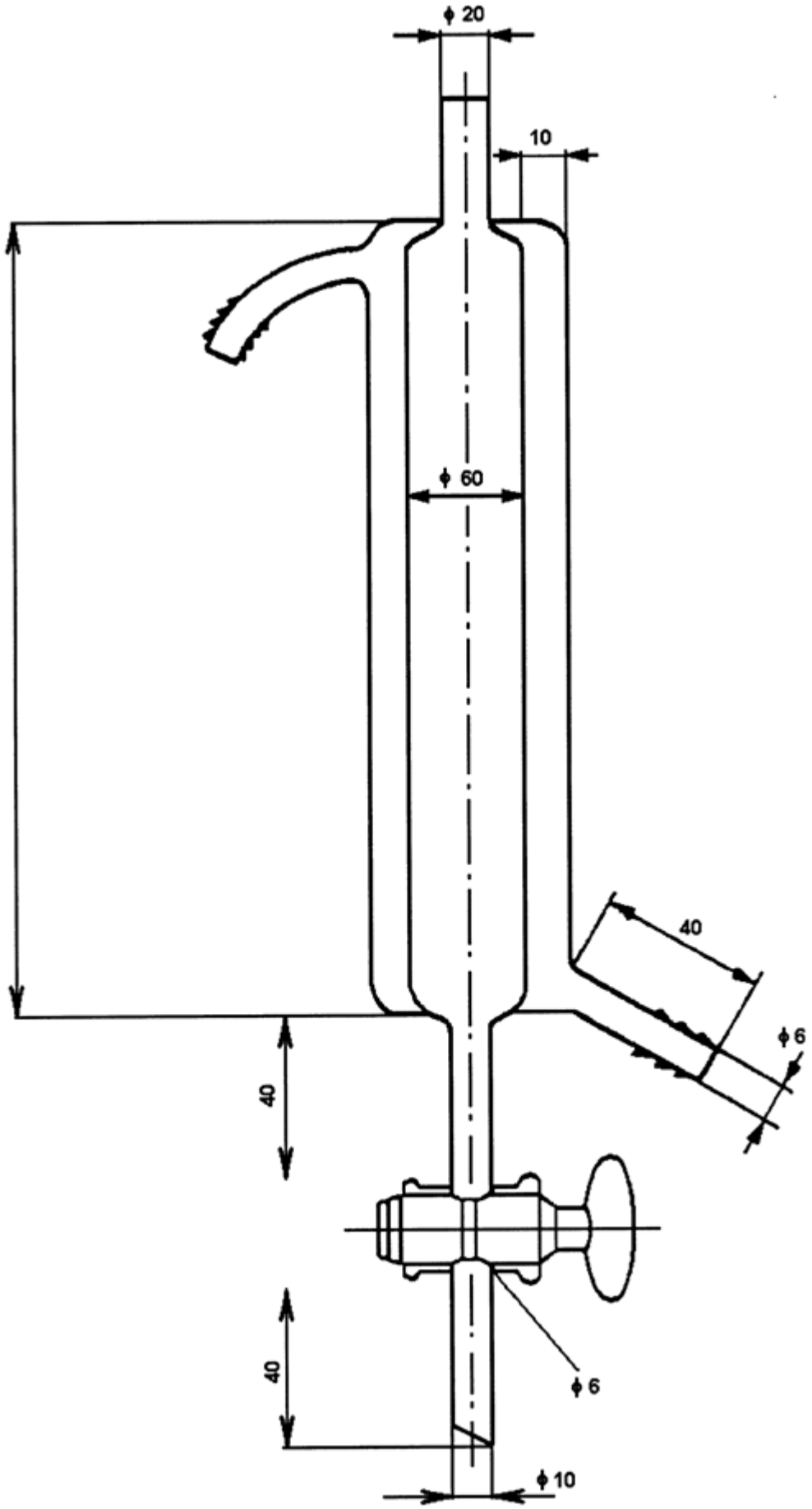
Výpočet biologickej odbúrateľnosti


Overovacia skúška.
biologický rozklad (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
nábeh skúšky
doba použitá pre výpočet (21 dní)
Detergent ľahko podliehajúci biologickému rozkladu
Detergent ťažko nepodliehajúci biologickému rozkladu
5
10
15
20
25
30
35
40
45
čas (dni)

Obrázok č. 4

Vyhrievaná výmenná kolóna

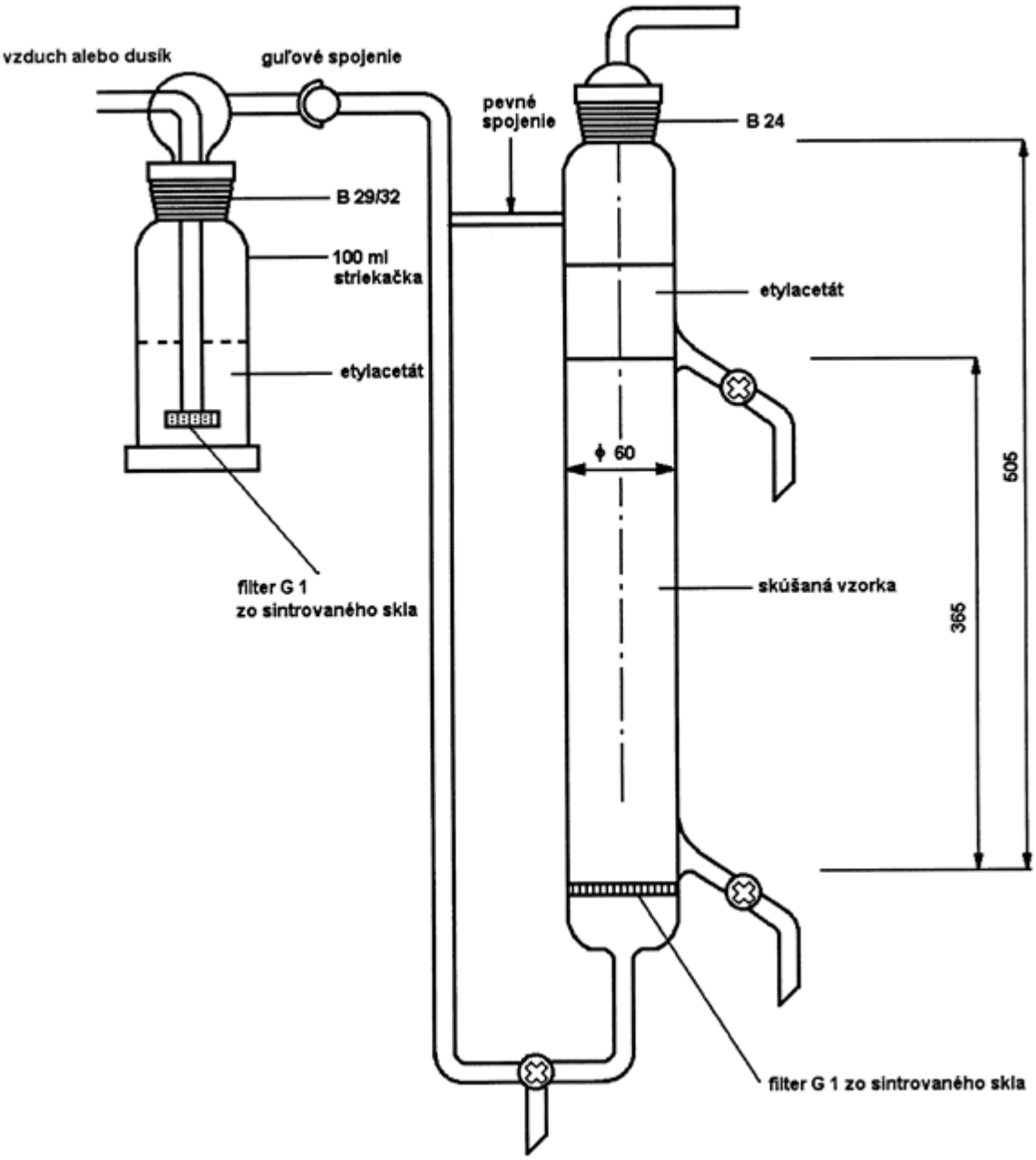
(Všetky rozmery sú uvedené v milimetroch)


ϕ 20
10
ϕ 60
40
ϕ 6
40
40
ϕ 6
ϕ 10

Obrázok č. 5

Prístroj na vyfukovanie bubliniek

(Všetky rozmery sú uvedené v milimetroch)



Poznámka

Kontrola biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok v pracích prostriedkoch a čistiacich prostriedkoch, ktorá sa vykonala podľa rovnocenného právneho predpisu v tretej krajine za podmienok a metodikami podľa § 6 ods. 6 zákona, je kontrola vykonaná pre

a) aniónové povrchovo aktívne látky podľa jednej z nasledujúcich metód:

1. metóda OECD zverejnená v technickej správe OECD z 11. júna 1976 Navrhovaná metóda stanovenia biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok v syntetických pracích a čistiacich prostriedkoch,

2. metóda platná v Nemecku, ustanovená Nariadením o odbúrateľnosti aniónových a neiónových povrchovo aktívnych látok v pracích a čistiacich prostriedkoch z 30. januára 1977, ktorá bola zverejnená v Spolkovom vestníku 1977, časť I, s. 244, v Zbierke nariadení z 18. júna 1980 a v Spolkovom vestníku 1980, časť I, s. 706,

3. metóda platná vo Francúzsku, schválená výmerom z 28. decembra 1977, zverejnená v Journal officiel de la République francaise 18. januára 1978, s. 514 a 515, a experimentálna norma T 73-260, jún 1981, vydaná asociáciou Association francaise de normalisation (AFNOR),

4. metóda platná v Spojenom kráľovstve pod označením Porous Pot Test, ktorá je opísaná v technickej správe č. 70 (1978) výskumného strediska Water Research Centre,

b) neiónové povrchovo aktívne látky podľa jednej z nasledujúcich metód:

1. metóda OECD zverejnená v technickej správe OECD z 11. júna 1976 Navrhovaná metóda stanovenia biologickej odbúrateľnosti povrchovo aktívnych látok v syntetických pracích a čistiacich prostriedkoch,

2. metóda platná v Nemecku, ustanovená Nariadením o odbúrateľnosti aniónových a neiónových povrchovo aktívnych látok v pracích a čistiacich prostriedkoch z 30. januára 1977, ktorá bola zverejnená v Spolkovom vestníku 1977, časť I, s. 244, v Zbierke nariadení z 18. júna 1980 a v Spolkovom vestníku 1980, časť I, s. 706,

3. metóda platná vo Francúzsku, schválená výmerom z 28. decembra 1977, zverejnená v Journal officiel de la République francaise 18. januára 1978, a experimentálna norma T 73-270, marec 1974, vydaná asociáciou Association francaise de normalisation (AFNOR),

4. metóda platná v Spojenom kráľovstve pod označením Porous Pot Test, ktorá je opísaná v technickej správe č. 70 (1978) výskumného strediska Water Research Centre.

1) Zákon č. 264/1999 Z. z. o technických požiadavkách na výrobky a o posudzovaní zhody a o zmene a doplnení niektorých zákonov.

Vydavateľ Zbierky zákonov Slovenskej republiky a prevádzkovateľ právneho a informačného portálu Slov-Lex dostupného na webovom sídle www.slov-lex.sk je Ministerstvo spravodlivosti Slovenskej republiky, Župné námestie 13, 813 11 Bratislava, tel.: 02 571 01 000, e-mail: helpdesk@slov-lex.sk.