

Įsakymas netenka galios 2005-10-08:

Lietuvos Respublikos ūkio ministerija, Įsakymas

Nr. [4-227](#), 2005-06-03, Žin., 2005, Nr. 72-2633 (2005-06-09), i. k. 1052020ISAK0004-227

Dėl ploviklių techninio reglamentavimo

Suvestinė redakcija nuo 2001-12-13 iki 2005-10-07

Įsakymas paskelbtas: Žin. 2000, Nr. [4-115](#), i. k. 0992020ISAK00000430

LIETUVOS RESPUBLIKOS ŪKIO MINISTRO

**Į S A K Y M A S
DĖL PLOVIKLIŲ TECHNINIO REGLAMENTO**

1999 m. gruodžio 27 d. Nr. 430
Vilnius

Vykdydamas Lietuvos Respublikos Vyriausybės 1999 m. rugsėjo 29 d. nutarimu Nr. 1076 „Dėl Lietuvos pasirengimo narystei Europos Sąjungoje programos (Nacionalinė *acquis* priėmimo programa) teisės derinimo priemonių ir *acquis* įgyvendinimo priemonių 1999 metų planų patvirtinimo“ patvirtintą Teisės derinimo priemonių planą 1999 metams (Žin., 1999, Nr. [83-2473](#)):

1. T v i r t i n u Ploviklių techninį reglamentą (pridedamas). Reglamento įsigaliojimo data – 2002 m. sausio 1 d.

Punkto pakeitimai:

Nr. [364](#), 2001-12-05, Žin., 2001, Nr. 104-3733 (2001-12-12), i. k. 1012020ISAK00000364

2. Pavedu Ūkio ministerijos Pramonės konkurencingumo skyriui iki 2002 m. liepos 1 d. parengti priemones dėl 1998 m. gruodžio 29/30 d. sveikatos apsaugos ministro ir ūkio ministro įsakymu Nr. 788/437 „Dėl biocidų, kosmetikos, asmens higienos ir buitinės chemijos gaminių registracijos“ nustatytos buitinės chemijos gaminių registracijos atšaukimo.

ŪKIO MINISTRAS

VALENTINAS MILAKNIS

PATVIRTINTA

Lietuvos Respublikos ūkio ministro

1999 m. gruodžio 27 d. įsakymu Nr. 430

PLOVIKLIŲ TECHNINIS REGLAMENTAS

Ploviklių (detergentų) naudojimas yra viena iš natūralios gamtinės aplinkos, ypač vandens, užteršimo priežasčių, darančių neigiamą poveikį žmogaus sveikatai ir aplinkai. Vienas iš ploviklio poveikių vandeniui – susidarantis didelis kiekis putų, kurios riboja vandens ir oro sąlytį, apsunkina vandens prisisotinimą deguonimi, trukdo vandens augmenijos fotosintezai, kenkia vandens valymo stotims ir kelia mikrobiologinio užteršimo pavojų.

Šis techninis reglamentas (toliau – Reglamentas) nustato reikalavimus, kuriuos turi atitikti visi į Lietuvos rinką teikiami ir Lietuvos teritorijoje naudojami plovikliai.

Šiuo Reglamentu įteisinami reikalavimai nustatyti 1973 m. lapkričio 22 d. Tarybos direktyvoje 73/404/EEC „Dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su plovikliais, suderinimo“ bei ją papildančiose Tarybos direktyvose: 1982 m. kovo 31 d. 82/242/EEC „Dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo nustatymo metodais, suderinimo ir direktyvos 73/404/EEC papildymo“ ir 1986 m. kovo 10 d. 86/94/EEC „Antras papildymas direktyvos 73/404/EEC dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su plovikliais, suderinimo“ bei 1973 m. lapkričio 22 d. Tarybos direktyvoje 73/405/EEC „Dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su anijoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo nustatymo metodais, suderinimo“ ir ją papildančioje 1982 m. kovo 31 d. Tarybos direktyvoje 82/243/EEC „Dėl valstybių narių įstatymų, susijusių su anijoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo nustatymo metodais, suderinimo“, bei 1989 m. rugsėjo 13 d. Komisijos rekomendacijose 89/542/EEC „Dėl ploviklių ir valymo produktų ženklinimo“.

Įsigaliojimo data ir nuorodos į Reglamentą

1. Reglamentas įsigalioja nuo 2002 m. sausio 1 d. Teikiant nuorodas į šį Reglamentą, jį cituoti – „Ploviklių techninis reglamentas“.

Punkto pakeitimai:

Nr. [364](#), 2001-12-05, Žin., 2001, Nr. 104-3733 (2001-12-12), i. k. 1012020ISAK00000364

Pagrindinės sąvokos

2. Reglamente vartojamos pagrindinės sąvokos:

Biologinis skilimas – medžiagos geba skilti veikiant mikroorganizmams.

Aktyvioji paviršiaus medžiaga (APM) – organinis junginys, kurio sudėtyje yra nors po vieną hidrofobinę ir hidrofilinę grupę ir kuris absorbuodamasis fazių sąlytyje sumažina paviršiaus įtęptį. Priklausomai nuo disociacijos vandenyje charakterio aktyvioji paviršiaus medžiaga gali būti katijoninė, anijoninė, amfolitinė ir nejoninė.

Ploviklis (detergentas) – tai bet koks produktas, kurio sudėtis specialiai sudaryta plovimo procesui užtikrinti ir kuriame be pagrindinių komponentų (aktyviųjų paviršiaus medžiagų) yra bendro pobūdžio papildomos medžiagos (priedai, aktyvatoriai, užpildai, priemonės ir kiti šalutiniai komponentai).

Taikymo sritis

3. Reglamentas taikomas visiems į Lietuvos rinką teikiams ir Lietuvos teritorijoje naudojamiems plovikliams, kurių sudėtyje yra anijoninių ar nejoninių APM.

Ploviklių APM biologinio skilimo reikalavimai

4. Draudžiama teikti į Lietuvos rinką ir naudoti Lietuvos teritorijoje ploviklius, kurių sudėtyje esančių anijoninių ir nejoninių APM biologinio skilimo laipsnis, nustatytas vienu iš lentelėje pateiktų analitinių metodų, yra mažesnis kaip 80 %.

Eil. Nr.	Anijoninių APM biologinio skilimo laipsnio nustatymo analitiniai metodai	Nejoninių APM biologinio skilimo laipsnio nustatymo analitiniai metodai
1	OECD metodu, paskelbtu OECD 1976 m. birželio 11 d. techninėje ataskaitoje „Siūlomas aktyviųjų paviršiaus medžiagų, naudojamų sintetiniuose plovikliuose, biologinio skilimo nustatymo metodas“;	
2	Vokietijoje galiojančiu metodu, priimtu 1977 m. sausio 30 d. reglamentu „Dėl anijoninių ir nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų, esančių plovikliuose, biologinio skilimo“, paskelbtu leidinyje „Bundesgesetzblatt“, 1977m., 1 dalis, 244 p., kaip nustatyta šį reglamentą iš dalies pakeičiančiame 1980 m. birželio 18 d. reglamente, paskelbtame leidinyje „Bundesgesetzblatt“, 1980 m., 1 dalis, 706 p. (3 priedas);	
3	Prancūzijoje naudojamu metodu, patvirtintu 1977 m. gruodžio 28 d. nutarimu, paskelbtu „Journal officiel de la République française“, 1978 m. sausio 18 d. 514-515 p. ir 1981 m. birželio mėn. eksperimentiniu standartu T 73-260, paskelbtu Prancūzijos standartizavimo asociacijos (Association française de normatisation – AFNOR);	Prancūzijoje naudojamu metodu, patvirtintu 1977 m. gruodžio 28 d. nutarimu, paskelbtu „Journal officiel de la République française“ 1978 m. sausio 18 d. ir 1974 m. kovo mėn. eksperimentiniu standartu T 73-270, paskelbtu Prancūzijos standartizavimo organizacijos (Association française de normatisation – AFNOR);
4	Jungtinėje Karalystėje naudojamu metodu, vadinamu akyto indo bandymu, aprašytu Vandens tyrimo centro techninėje ataskaitoje Nr. 70/1978.	

Punkto pakeitimai:

Nr. [364](#), 2001-12-05, Žin., 2001, Nr. 104-3733 (2001-12-12), i. k. 1012020ISAK00000364

5. Siekiant tiksliai nustatyti plovikliuose esančių anijoninių ir nejoninių APM, biologinio skilimo laipsnį, būtina taikyti šio Reglamento 1 ir 2 prieduose pateiktus pamatinius metodus (patvirtinamuosius bandymus). Tyrimai pamatiniais metodais taikomi ginčo atveju ir tai gali atlikti tik valstybių narių valdžios institucijų įgaliotos laboratorijos.

6. Ūkio ministerija turi priimti sprendimą dėl laboratorijų įgaliojimo atlikti tyrimus pamatiniais metodais. Įgaliojant esančią arba steigiant naują laboratoriją, turi būti pranešta ES Komisijai ir kitoms valstybėms narėms.

7. Ploviklių APM biologinio skilimo laipsnio nustatymo paslaugas gali teikti kitos valstybės narės įgaliota laboratorija.

8. Remiantis APM biologinio skilimo ar toksiškumo duomenimis, negalima drausti, riboti ar kitaip trukdyti ploviklių, atitinkančių Reglamento reikalavimus, teikimą į rinką ar jų naudojimą.

Ploviklių APM biologinio skilimo įvertinimas

9. Lietuvos rinkoje, esančių ploviklių atitikimo Reglamento 4 p. reikalavimams, priežiūrą vykdo Ne maisto produktų saugos inspekcija (toliau – Inspekcija).

10. Kai Inspekcija, remdamasi bent vienu iš 4 p. nurodytų tyrimo metodų, pagrįstai įsitikina, kad ploviklyje esančios APM neatitinka 4 p. nurodyto biologinio skilimo laipsnio, ji turi priimti sprendimą, draudžiantį teikti ploviklį į rinką ir jį naudoti Lietuvos teritorijoje.

11. Apie ploviklio uždraudimą Inspekcija nedelsdama turi informuoti valstybę narę, iš kurios ploviklis pateko į Lietuvos rinką, ir Komisiją. Pranešime turi būti nurodyta sprendimo priėmimo priežastis bei tyrimo rezultatai, gauti atlikus tyrimą bent vienu iš Reglamento 4 p. išvardytų metodų.

12. Jeigu valstybė narė, iš kurios ploviklis pateko į Lietuvos rinką, pareiškia prieštaravimą dėl Inspekcijos priimto sprendimo uždrausti ploviklį, Komisija nedelsdama tariasi su Inspekcija ir šia valstybe nare, jeigu būtina, – ir su kitomis valstybėmis narėmis. Inspekcijos atstovas turi dalyvauti Komisijos organizuojamuose pasitarimuose. Tuo atveju, jeigu nepavyksta susitarti, ar ploviklis atitinka, ar neatitinka Reglamento 4 p. nurodytus reikalavimus, Komisija per 3 mėnesius nuo pranešimo apie ploviklio uždraudimą gavimo datos gauna reikiamas išvadas iš vienos Reglamento 5 straipsnyje minimos laboratorijos, bet ne iš dalyvaujančių konflikte valstybių narių laboratorijų. Šias išvadas Komisija praneša suinteresuotoms valstybėms narėms, kurios per mėnesį gali pateikti Komisijai savo komentarus.

13. Lietuvai pasirašius Protokolą dėl Europos atitikties įvertinimo ar tapus ES nare, Ūkio ministerija turi paskirti atstovą (-us) į Komitetą, įsteigtą prie Komisijos, plovikliams taikomoms direktyvoms derinti su technine pažanga bei jų prekybos jais kliūtims šalinti.

Ploviklių ženklintas

14. Į rinką teikiami ir naudojami plovikliai privalo atitikti Lietuvos Respublikoje parduodamų prekių ženklinimo taisyklių, patvirtintų Lietuvos Respublikos ūkio ministro 1998 m. balandžio 16 d. įsakymu Nr. 137, skyrių „Bendrieji nuostatai“, „Visoms prekėms būtini ženklinimo rekvizitai“ ir šio Reglamento 15, 16, 17, 18 punktų reikalavimus.

15. Ploviklyje esančių fosfatų, fosfonatų, anjoninių, katijoninių, amfolitinių, nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų, balinančių medžiagų deguonies ar chloro pagrindu, etilendinitrilotetraacto rūgšties (EDTR), nitrilotriacto rūgšties (NTA), fenolių, halogenintų fenolių, paradichlorbenzeno, alifatinių, aromatinių, halogeninių angliavandenilių, muilų, ceolitų, polikarboksilatų koncentracija, jeigu ji ploviklyje yra didesnė nei 0,2%, ant pakuotės turi būti nurodyta tokiais intervalais:

- mažiau kaip 5%,
- nuo 5 iki 15%,
- nuo 15 iki 30%,
- daugiau kaip 30%.

16. Ant pakuotės turi būti nurodyti plovikliuose esantys fermentai, konservantai ar dezinfekcinės medžiagos nepriklausomai nuo jų koncentracijos.

17. Pramoniniam skalbimui naudojamų ploviklių pakuotėms 14, 15 ir 16 p. nurodyti ženklinimo reikalavimai netaikomi, jeigu tapati informacija yra pateikta techninių duomenų, saugos duomenų lapuose arba kitu tinkamu būdu.

18. Ant mažmeninėje prekyboje parduodamų ir buitiniams skalbimo mašinoms skirtų ploviklių pakuočių turi būti nurodytas vienas arba dviem skalbimo ciklams rekomenduojamas ploviklio kiekis, išreikštas mililitrais arba gramais, priklausomai nuo vandens kietumo. Taip pat gramais arba mililitrais turi būti nurodyta dozavimo indo talpa.

Atsakomybė už Reglamento nevykdymą

19. Asmenys, pažeidę šio Reglamento reikalavimus, atsako Lietuvos Respublikos įstatymų nustatyta tvarka.

ANIJONINIŲ AKTYVIŲJŲ PAVIRŠIAUS MEDŽIAGŲ BIOLOGINIO SKILIMO NUSTATYMAS

Pamatinis metodas (patvirtinamasis tyrimas)

I SKYRIUS

1.1. Apibrėžimas

Reglamente anijoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos yra tokios medžiagos, kurios išskiriamos praleidžiant produktą pro katijonitą ir anijonitą ir paverčiamos pagal 3 skyriuje aprašytą analizės būdą su metileno mėlynuoju reaguojančia medžiaga (MBAS – methylene blue active substance).

1.2. Tyrimui būtina įranga

Nustatant anijoninės APM biologinį skilimą, naudojamas įrenginys su aktyvuotu dumbliu, kurio schema pavaizduota 1 paveiksle, o detaliau – 2 paveiksle.

Įrenginį sudaro rinktuvas A, į kurį supilamos paruoštos modelinės nuotėkos, jų padavimo siurblys B, aerotankas C, nusodintuvas D, oro kompresorius E, naudojamas aktyvuotam dumbliui recirkuliuoti, ir rinktuvas F, kuriame surenkamos apdorotos nuotėkos.

Rinktuvai A ir F turi būti stikliniai arba iš tinkamo plastiko. Kiekvieno jų talpa ne mažesnė kaip 24 l. Siurblys B turi užtikrinti nuolatinį modeliųjų nuotėkų tiekimą į aerotanką C, kurio naudingasis tūris turi būti ne mažesnis kaip 3 l. Oras į aerotanką paduodamas pro aktyto stiklo antgalį G, kuris įrengiamas aerotanko C kūginės dalies viršutinėje dalyje. Barbotuojamo oro kiekis aeravimui matuojamas debitmačiu H.

1.3. Modelinės nuotėkos

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

- 160 mg peptono,
- 110 mg mėsos sultinio,
- 30 mg karbamido $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$,
- 7 mg natrio chlorido (NaCl),
- 4 mg kalcio chlorido $(\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$,
- 2 mg magnio sulfato $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$,
- 28 mg kalio hidrofosfato (K_2HPO_4) ,
- 20 ± 2 mg MBAS.

MBAS išskiriamas iš tiriamo produkto pagal 2 skyriuje aprašytą metodą. Modelinės nuotėkos ruošiamos kiekvieną dieną.

1.4. Bandinių ruošimas

1.4.1. Grynosios aktyviosios paviršiaus medžiagos tiriamos neapdorotam pavidale. Kad galima būtų paruošti modelines nuotėkas (1.3), turi būti nustatytas MBAS kiekis.

1.4.2. Kai tirama kompozicija (ploviklis), MBAS ir muilas išskiriami alkoholiniu ekstrahavimo būdu (žr. 2 skyrių). Kad galima būtų paruošti modelines nuotėkas, turi būti nustatytas MBAS kiekis ekstraktoje.

1.5. Tyrimo eiga

Iš pradžių aerotankas C ir nusodintuvas D užpildomi paruoštomis modelinėmis nuotėkomis. Nusodintuvas D turi būti įrengtas tokia aukštyje, kad aerotanke tilptų 3 l mišinio.

Procesui sužadinti ten pat įpilama 3 ml geros kokybės nuotėkų, ką tik paimtų iš buitinių nuotėkų valymo įrenginio. Jos nuo paėmimo iki panaudojimo turi būti laikomos aerobinėse sąlygose. Paleidžiamas oro kompresorius E, padavimo siurblys B ir įjungiamas aeravimo sistema. Modelinės nuotėkos į aerotanką turi tekėti 1 l/val. greičiu. Tai užtikrina vidutinę 3 valandų nuotėkų aeravimo trukmę.

Aeravimo intensyvumas turi būti toks, kad visos kietos dalelės aerotanke būtų pakibusios skystyje (suspenduotos), o ištirpusio deguonies kiekis būtų ne mažesnis kaip 2 mg/l. Neleidžiama susidaryti putoms. Tam tikslui naudojami putojimą mažinantys preparatai ir jie neturi slopinti (inhibuoti) aktyvuoto dumblo ir juose negali būti MBAS. Oro padavimas turi būti taip sureguliuotas, kad aerotanke C būtų nuolatinė ir tolygi iš nusodintuvo patenkančio mišinio recirkuliacija. Dumbblas, besikaupiantis aerotanko viršuje, nusodintuvo D apačioje ir visoje cirkuliacijos sistemoje, turi būti bent kartą per parą nuvalomas šepetiu ar kitu tinkamu būdu ir grąžinamas į sistemą. Jei dumbblas nenusėda, nusodinimą galima paskatinti pridedant 2 ml 5% geležies (III) chlorido tirpalo. Jei to nepakanka, pridedama dar.

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

1.6. Proceso kontrolė

MBAS kiekis (mg/l) paruoštose modelinėse nuotėkose nustatomas prieš pat darbo pradžią.

MBAS kiekis (mg/l) per 24 valandas rinktuve F sukaupiose nuotėkose nustatomas tuo pačiu analizės metodu iš karto po bandinio paėmimo. Jei tai neįmanoma, bandiniai konservuojami, geriausiai – užšaldomi. Koncentracija turi būti nustatoma 0,1 mg/l tikslumu.

Proceso reikiamai eigai patikrinti ne rečiau kaip du kartus per savaitę rinktuvuose F ir A esančiose modelinėse nuotėkose nustatomas cheminis deguonies poreikis (COD – *chemical oxygen demand*) arba ištirpusios organinės anglies kiekis (DOC – *dissolved organic carbon*). Analizei naudojamas pro stiklo filtrą nufiltruotų nuotėkų mėginys.

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

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

Biologinio skilimo tyrimas atliekamas kambario temperatūroje. Ji turi būti pastovi ir palaikoma 292-297 K [(19-24)°C].

1.7. Biologinio skilimo apskaičiavimas

Biologiškai suskilusios per parą MBAS dalis procentais apskaičiuojama nustačius MBAS kiekį (mg/l) pradinėse (paruoštose) modelinėse nuotėkose ir vėliau surinktuve F sukaupiose nuotėkose. Taip gautos vertės turi būti pavaizduotos grafiškai, kaip parodyta 3 paveiksle.

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

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

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

II SKYRIUS

PRADINIS ANALIZUOJAMŲ PRODUKTŲ PARUOŠIMAS

2.1. Įžanginės pastabos

2.1.1. Bandinių paruošimas

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

Produktai	Paruošimas
Anijoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos Plovikliai	Tiriamos be paruošimo Ekstrahavimas alkoholiu, po to anijoninių

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

2.1.2. Jonų mainų procesas

Norint gauti tikslius anijoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo tyrimo rezultatus, būtina jas atskirti nuo muilo bei nuo katijoninių ir nejoninių APM.

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

2.1.3. Analizinė kontrolė

Anijoninių APM kiekis sintetiniame ploviklyje po jo homogenizavimo nustatomas pagal MBAS nustatymo metodą. Atitinkamu analizės metodu nustatomas muilo kiekis ploviklyje. Šių duomenų reikia ploviklio bandinio, būtino biologiniam skilimui nustatyti, kiekiui apskaičiuoti.

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

2.2. Tyrimo esmė

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

Etanolinis ekstraktas garinamas iki sausos medžiagos, kuri ištirpinama izopropanolio ir vandens mišinyje. Toks tirpalas praleidžiamas 323 K (50°C) temperatūroje pro mišrų jonų mainų įrenginį, sudarytą iš stipriai rūgštinio katijonito ir labai akyto anijonito. Nurodytos temperatūros reikia tam, kad rūgštinėje terpėje pasigaminusios riebalų rūgštys nesudarytų nuosėdų.

Nejoninės APM lieka tirpiklyje.

Iš muilo susidariusios riebalų rūgštys atskiriamos plaunant anglies dioksidu prisotintu etanoliu. Anijoninės APM išplaunamos amonio hidrokarbonato tirpalu izopropanolio ir vandens mišinyje amonio druskų pavidale. Šios druskos naudojamos biologinio skilimo tyrime.

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

2.3. Reagentai, įrenginiai

2.3.1. Dejonizuotas vanduo.

2.3.2. Etanolis 95% (v/v) C_2H_5OH (galimi denatūrantai: metiletilketonas, metanolis).

2.3.3. Izopropanolio ir vandens mišinys (50/50 v/v):

- 50 dalių izopropanolio ($CH_3CHOH \cdot CH_3$),

- 50 dalių vandens (2.3.1).

2.3.4. Anglies dioksido tirpalas etanolyje (maždaug 0,1 % CO_2): per vamzdelį su akyto stiklo pertvara į etanolį (2.3.2) 10 minučių barbotuojamas anglies dioksidas (CO_2). Tirpalas turi būti ruošiamas prieš pat naudojimą.

2.3.5. Amonio hidrokarbonato tirpalas (60:40 v/v): 0,3 molio (grammolio) NH_4HCO_3 ištirpinama 1000 ml izopropanolio ir vandens mišinio, sudaryto iš 60 dalių izopropanolio ir 40 dalių vandens (2.3.1).

2.3.6. Katijonitas (KAT), stipriai rūgštinis, atsparus alkoholiams (akytumas 50-100 mešų).

2.3.7. Anijonitas (AAT), labai akytas, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mešų) arba analogiškas.

2.3.8. Druskos rūgštis, 10% (w/w).

2.3.9. 2000 ml talpos apvaliadugnė kolba su kūgine šlifauta įmova ir grįžtamuoju kondensatoriumi.

2.3.10. 90 mm skersmens filtravimo piltuvai, su popieriniais filtrais.

2.3.11. 2000 ml talpos filtravimo kolba.

2.3.12. Jonitinės kolonėlės su apšildymo gaubtu ir čiaupu; vidinis skersmuo 60 mm ir aukštis 450 mm (4 paveikslas).

2.3.13. Vandens vonia.

2.3.14. Vakuuminė džiovinimo spinta.

2.3.15. Termostatas.

2.3.16. Rotorinis garintuvas.

2.4. Anijoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų ekstrahavimas ir atskyrimas

2.4.1. Ekstrakto gavimas

Aktyviųjų paviršiaus medžiagų biologinio skilimo laipsniui nustatyti reikia apie 50 g MBAS.

Paprastai ekstrahuojamos medžiagos nereikia daugiau kaip 1000 g, bet kartais jos gali prireikti ir daugiau. Tačiau praktiškai sunaudojamo produkto kiekis ekstrakto paruošimui neviršija 5000 g.

Patirtis parodė, kad geriau ekstrahuoti mažesniais kiekiais kelis kartus, nei iš karto didelį produkto kiekį. Apytikriai jonitų kiekis kolonėlėje paskaičiuotas 600-700 mmol aktyviosios paviršiaus medžiagos ir muilo atskyrimui.

2.4.2. Alkoholyje tirpių medžiagų atskyrimas

Į kolbą su 1250 ml etanolio pridedama 250 g tiriamo sintetinio ploviklio. Mišinys užvirinamas ir, prijungus grįžtamąjį kondensatorių, maišant virinamas vieną valandą. Po to karštas alkoholinis tirpalas nufiltruojamas greitai nusiurbiant pro didelio aktyvumo filtravimo piltuvą, pašildytą iki 323 K (50°C) temperatūros. Kolba ir filtravimo piltuvas praplaunami maždaug 200 ml šilto etanolio. Filtratas kartu su praplovomis supilamos į filtravimo kolbą.

Kai tiriami produktai yra pastos ar skysčiai ir žinoma, kad bandinyje anijoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų gali būti ne daugiau kaip 55 g, o muilo ne daugiau kaip 35 g, pasvertas bandinys džiovinamas iki sausos medžiagos, kuri po to sumaišoma su 2000 ml etanolio. Ekstrahavimas toliau atliekamas jau aprašytu būdu.

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

Etanolio filtratas garinamas iki sausos medžiagos. Tam tikslui geriausiai tinka rotorinis garintuvas. Jei išekstrahuotos medžiagos reikia daugiau, operacija pakartojama. Po to sausa medžiaga ištirpinama 5000 ml izopropanolio ir vandens mišinyje.

2.4.3. Jonitinių kolonėlių ruošimas

Katijonito kolonėlė

Į 3000 ml talpos cheminę stiklinę suberiama 600 ml katijonitinės (2.3.6) dervos ir užpilama 2000 ml druskos rūgšties (2.3.8). Laikoma, kartais pamaišant, ne mažiau kaip 2 val. Rūgštis nupilama, o derva sumaišoma su dejonizuotu vandeniu, supilama į kolonėlę (2.3.12), kurioje turi būti įdėtas stiklo vatos kamštelis. Derva kolonėlėje plaunama dejonizuotu vandeniu 10-30 ml/min. greičiu, kol praplovose nelieta chloridų. Po to dar 10-30 ml/min. greičiu plaunama izopropanolio ir vandens mišiniu (2.3.3). Katijonito kolonėlė jau paruošta darbui.

Anijonito kolonėlė

Į 3000 ml talpos cheminę stiklinę suberiama 600 ml anijonitinės dervos (2.3.7) ir užpilama 2000 ml dejonizuoto vandens. Anijonitas paliekamas brinkti ne mažiau kaip 2 val. Nupylus vandens perteklių, derva supilama kartu su likusiu dejonizuotu vandeniu į kolonėlę, kurioje dervos sulaikymui turi būti įdėtas stiklo vatos kamštelis.

Kolonėlė po to plaunama 0,3 mol/l koncentracijos amonio hidrokarbonato tirpalu (2.3.5), kol praplovose nelieta chloridų. Tam sunaudojama apie 5000 ml tirpalo. Vėliau perplaunama 2000 ml dejonizuoto vandens ir galiausiai 10-30 ml/min. greičiu 2000 ml izopropanolio ir vandens mišiniu. Anijonito kolonėlė jau paruošta darbui.

2.4.4. Jonų mainų procesas

Kolonėlės sustatomos taip, kad katijonitas būtų virš kolonėlės su anijonitu. Kolonėlėse termostatuojama 323 K (50°C) temperatūra. Imama 5000 ml APM tirpalo, gauto pagal 2.4.2, pašildoma iki 333 K (60°C) ir 20 ml/min. greičiu praleidžiama pro kolonėles. Po to kolonėlės perplaunamos 1000 ml karštu izopropanolio ir vandens mišiniu (2.3.3).

Po to KAT kolonėlė atjungiamą. Iš muilo susidariusios riebalų rūgštys iš KAT kolonėlės išplaunamos 5000 ml 323 K (50°C) temperatūros CO₂ tirpalu etanolyje (2.3.4). Praplovos išpilamos.

Tada su 5000 ml amonio hidrokarbonato tirpalo (2.3.5) iš AAT kolonėlės išplaunama MBAS. Gautas tirpalas garų vonelėje arba rotoriniame garintuve išgarinamas iki sausos medžiagos. Ją sudaro MBAS (amonio druskos pavidale). Joje gali būti kitų medžiagų, tačiau jos nėra APM ir netrukdo biologinio skilimo nustatymui.

Po to sausa medžiaga tirpinama reikiame dejonizuoto vandens kiekyje. Vandeninėje dalyje 3 skyriuje aprašytu būdu nustatomas MBAS kiekis. Toliau šis tirpalas visą laiką naudojamas nustatant tiriamos anijoninės aktyviosios medžiagos biologinį skilimą. Tirpalas turi būti laikomas žemesnėje kaip 278 K (5°C) temperatūroje.

2.4.5. Jonitinių dervų regeneravimas

Panaudotas katijonitas išmetamas.

Anijonitas regeneruojamas papildomai 10 ml/min. greičiu leidžiant pro kolonėlę amonio hidrokarbonato tirpalą (2.3.5), kol praplovose nebelieka anijoninių APM (tikrinama su metileno mėlynuoju). Po to anijonitas dar praplaunamas 2000 ml izopropanolio ir vandens mišinio (2.3.3). Taip regeneruotą anijonitą vėl galima naudoti.

III SKYRIUS ANIJONINIŲ AKTYVIŲJŲ PAVIRŠIAUS MEDŽIAGŲ NUSTATYMAS BIOLOGINIO SKILIMO TYRIMO METU

3.1. Metodo esmė

Metodas pagrįstas tuo, kad katijoninis dažiklis, šiuo atveju metileno mėlynasis, su anijoninėmis aktyviosiomis paviršiaus medžiagomis sudaro mėlynos spalvos druskas, kurios atskiriamos ekstrahuojant chloroformu. Kad būtų išvengta trukdymų pradžioje ekstrahuojamas šarminis tirpalas. Po to ekstraktas sumaišomas su rūgščiu metileno mėlynuoju tirpalu. Atskirto organinio sluoksnio optinis tankis matuojamas fotometriškai, kai didžiausios absorbcijos bangos ilgis lygus 650 nm.

3.2. Reagentai ir įrenginiai

3.2.1. Buferinis pH 10 tirpalas:

24 g analiziškai gryno natrio hidrokarbonato (NaHCO₃) ir 27 g analiziškai gryno bevandenio natrio karbonato (Na₂CO₃) ištirpinama dejonizuotame vandenyje ir praskiedžiama iki 1000 ml.

3.2.2. Neutralusis metileno mėlynojo tirpalas:

0,35 g analiziškai gryno metileno mėlynojo ištirpinama dejonizuotame vandenyje ir praskiedžiama iki 1000 ml. Tirpalas ruošiamas bent 24 valandas prieš naudojimą. Kontroliniu bandymu gauto chloroforminio sluoksnio optinis tankis pagal grynąjį chloroformą, matuojant 1 cm storio kiuvetėje, kai bangos ilgis 650 nm, neturi viršyti 0,015.

3.2.3. Rūgštusis metileno mėlynojo tirpalas:

0,35 g analiziškai gryno metileno mėlynojo ištirpinama 500 ml dejonizuoto vandens ir sumaišoma su 6,5 ml H₂SO₄ (d = 1,84 g/ml). Dejonizuotu vandeniu praskiedžiama iki 1000 ml. Tirpalas ruošiamas bent 24 valandas prieš naudojimą. Kontroliniu bandymu gauto chloroforminio sluoksnio optinis tankis, matuojant pagal grynąjį chloroformą 1 cm storio kiuvetėje, kai bangos ilgis 650 nm, neturi viršyti 0,015.

3.2.4. Chloroformas (trichlormetanas), analiziškai grynas, ką tik nudistiliuotas.

3.2.5. Dodecilbensensulfoninės rūgšties metiloesteris.

3.2.6. Kalio hidroksido tirpalas etanolyje, KOH, 0,1 mol/l.

3.2.7. Absoliutusias etanolis, C₂H₅OH.

3.2.8. Sieros rūgštis, H₂SO₄, 0,5 mol/l.

3.2.9. Fenolfaleino tirpalas:

1 g fenolftaleino ištirpinama 50 ml etanolio ir nuolat maišant įpilama 50 ml dejonizuoto vandens. Visos susidariusios nuosėdos nufiltruojamos.

3.2.10. Druskos rūgštis tirpalas metanolyje:

250 ml analiziškai grynios koncentruotos druskos rūgštis sumaišoma su 750 ml metanolio.

3.2.11. 250 ml talpos dalijamasis piltuvas.

3.2.12. 50 ml talpos matavimo kolba.

3.2.13. 500 ml talpos matavimo kolba.

3.2.14. 1000 ml talpos matavimo kolba.

3.2.15. 250 ml talpos apvaliadugnė kolba su kūgine šlifuota įmova ir grįžtamuoju kondensatoriumi. Virimui palengvinti į kolbą dedama stiklo granulių.

3.2.16. pH metras.

3.2.17. Fotometras, skirtas matuoti, kai bangos ilgis 650 nm, su 1 ir 5 cm storio kiuvetėmis.

3.2.18. Kokybiškas filtravimo popierius.

3.3. Tyrimas

Bandiniai analizei negali būti imami per putų sluoksnį.

Analizei naudojama aparatūra kruopščiai išplaunama vandeniu, paskui gerai perskalaujama druskos rūgštis tirpalu metanolyje (3.2.10) ir prieš naudojimą dar skalaujama dejonizuotu vandeniu.

Į įrenginį su aktyvuotu dumbly patenkančios ir iš jo išeinančios nuotėkos filtruojamos iš karto tik paėmus bandinį. Pirmieji 100 ml filtrato išpilami.

Žinomo tūrio bandinys, jei reikia, neutralizuojamas ir supilamas į 250 ml talpos dalijamąjį piltuvą (3.2.11). Bandinyje turi būti 20-150 µg MBAS. Mažos MBAS koncentracijos bandinio imama daugiau, tačiau jo tūris negali viršyti 100 ml. Kai bandinio imama mažiau, jis praskiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki 100 ml. Į piltuvą su bandiniu įpilama 10 ml buferinio tirpalo (3.2.1), 5 ml neutraliojo metileno mėlynojo tirpalo ir 15 ml chloroformo (3.2.4). Mišinys tolygiai ir nesmarkiai plakamas vieną minutę. Mišiniui išsisluoksniavus, chloroforminis sluoksnis išleidžiamas į kitą dalijamąjį piltuvą, kuriame yra 110 ml dejonizuoto vandens ir 5 ml rūgščiojo metileno mėlynojo tirpalo (3.2.3). Chloroforminis sluoksnis pro išplautą alkoholiu ir suvilgytą chloroforme higroskopinės vatos filtrą supilamas į matavimo kolbą (3.2.12).

Ekstrahavimas šarminėje ir rūgštinėje terpėje atliekamas tris kartus. Antrą ir trečią kartą ekstrahuojant chloroformo imama po 10 ml. Supilti kartu ekstraktai filtruojami pro tą patį vatos filtrą ir jam praplauti naudojamu chloroformu 50 ml matavimo kolboje praskiedžiami iki žymės. Chloroforminio tirpalo optinis tankis matuojamas fotometru 1 arba 5 cm storio kiuvetėse, kai bangos ilgis 650 nm. Palyginimui naudojamas grynas chloroformas. Etaloninių tirpalų optiniai tankiai nustatomi tuo pačiu būdu.

3.4. Kalibracinė kreivė

Iš etaloninės medžiagos – dodecilbenzensulfoninės rūgštis metilesterio (tetrapropileno tipo, $M = 340$), esterį hidrolizavus iki kalio druskos, ruošiamas etaloninis tirpalas. MBAS kiekis perskaičiuojamas į natrio dodecilbenzensulfonatą ($M = 348$).

Apvaliadugnėje kolboje 0,1 mg tikslumu pasveriamas 400-450 mg dodecilbenzensulfoninės rūgštis metilesterio (3.2.5) ir įpilama 50 ml kalio hidroksido tirpalo etanolyje (3.2.6). Užvirimui palengvinti įberiamos kelios stiklo granulės. Prijungus grįžtamąjį kondensatorių, virinama vieną valandą. Atvėsus, kondensatorius ir šlifuota įmova praplaunami apie 30 ml etanolio. Praplovos supilamos į tą pačią kolbą. Po to tirpalas titruojamas sieros rūgštimi, kol išnyksta fenolftaleino spalva. Šis tirpalas supilamas į 1000 ml matavimo kolbą (3.2.14), praskiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki žymės ir sumaišomas.

Dalis šio APM tirpalo praskiedžiama dar kartą. Tam 25 ml tirpalo 500 ml matavimo kolboje (3.2.13) praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki žymės ir sumaišoma.

Šiame etaloniniame tirpale yra

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

čia E yra pasvertos etaloninės medžiagos masė miligramais.

Kalibracinei kreivei sudaryti į 100 ml matavimo kolbas įpilama atitinkamai 1, 2, 4, 6 ir 8 ml etanolinio tirpalo ir dejonizuotu vandeniu praskiedžiama iki žymės. Toliau pagal 3.3 aprašytą procedūrą nustatomas iš šių tirpalų išekstrahuoto MBAS optinis tankis. Sudaroma kalibracinė kreivė.

3.5. Rezultatų apskaičiavimas

Anijoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos (MBAS) kiekis bandinyje nustatomas pagal sudarytą kalibracinę kreivę (3.4). Jos koncentracija apskaičiuojama pagal formulę:

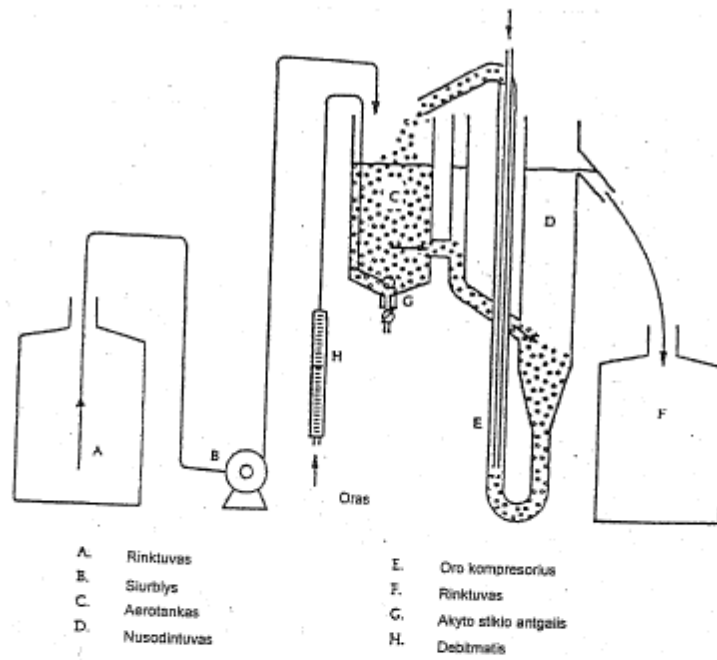
$$\frac{\text{mg MBAS} \times 1000}{V} = \text{MBAS mg/l}$$

čia V = bandinio tūris mililitrais

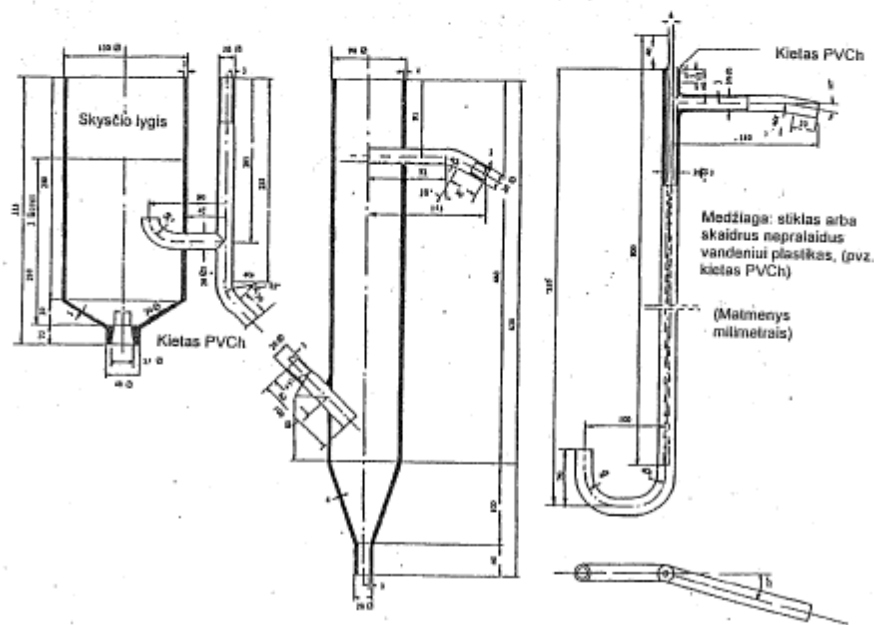
Rezultatai išreiškiami natrio dodecilbenzensulfonatu (M = 348).

3.6. Rezultatų pateikimas

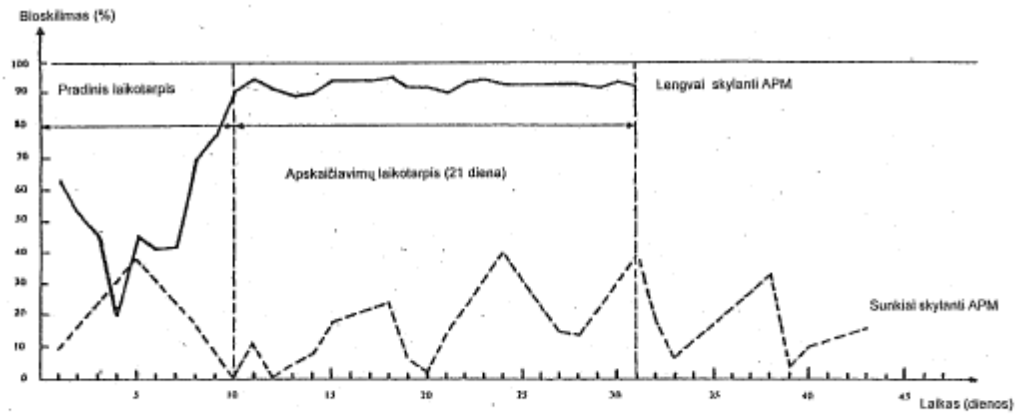
Rezultatai pateikiami 0,1 mg/l MBAS tikslumu.



1 paveikslas



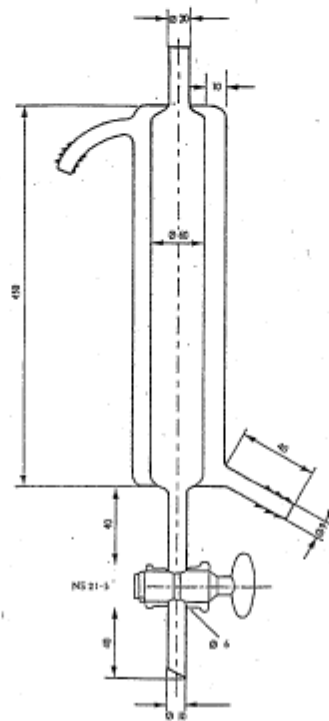
2 paveikslas



3 paveikslas

Biologinio skilimo apskaičiavimas – Pavirtinamasis bandymas

(Matavimų nūbrėžimas)



4 paveikslas

Šildoma jonitinė kolonėlė

NEJONINIŲ AKTYVIŲJŲ PAVIRŠIAUS MEDŽIAGŲ BIOLOGINIO SKILIMO NUSTATYMAS

Pamatinis metodas (patvirtinamasis tyrimas)

I SKYRIUS

1.1. Apibrėžimas

Reglamente nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos yra medžiagos, kurios išskiriamos praleidžiant produktą pro katijonitą ir anijonitą ir paverčiamos su bismuto reagentu reaguojančia medžiaga 3 skyriuje aprašytu analizės būdu (BIAS-bismuth-active substance).

1.2. Tyrimui būtina įranga

Nustatant nejoninės APM biologinį skilimą, naudojamas įrenginys su aktyvuotu dumbly, kurio schema pavaizduota 1 paveiksle, o detaliau 2 paveiksle.

Įrenginį sudaro rinktuvas A, į kurį supilamos paruoštos modelinės nuotėkos, jų padavimo siurblys B, aerotankas C, nusodintuvas D, oro kompresorius E aktyvuoto dumblo recirkuliacijai ir rinktuvas F, kuriame surenkamos apdorotos nuotėkos.

Rinktuvai A ir F turi būti stikliniai arba iš tinkamo plastiko. Kiekvieno jų talpa ne mažesnė kaip 24 l. Siurblys B turi užtikrinti nuolatinį modelinių nuotėkų tiekimą į aerotanką C, kurio naudingasis tūris turi būti ne mažesnis kaip 3 l. Oras į aerotanką paduodamas per aktyto stiklo antgalį G, kuris įrengiamas aerotanko C kūginės dalies viršutinėje dalyje. Barbotuojamo oro kiekis aeravimui matuojamas debitmačiu H.

1.3. Modelinės nuotėkos

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

- 160 mg peptono,
- 110 mg mėsos sultinio,
- 30 mg karbamido $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$,
- 7 mg natrio chlorido (NaCl),
- 4 mg kalcio chlorido ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- 2 mg magnio sulfato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- 28 mg kalio hidrofosfato (K_2HPO_4),
- 10 ± 1 mg BIAS.

BIAS išskiriamas iš tiriamo produkto pagal 2 skyriuje aprašytą metodą.

Modelinės nuotėkos šviežiai ruošiamos kiekvieną dieną.

1.4. Bandinių ruošimas

1.4.1. Grynosios aktyviosios paviršiaus medžiagos tiriamos neapdorotam pavidale. Modelinių nuotėkų (1.3) paruošimui turi būti nustatytas BIAS kiekis.

1.4.2. Kai tirinama kompozicija (ploviklis), BIAS, MBAS ir muilas išskiriami alkoholiniu ekstrahavimo būdu (žr. 2 skyrių). Modelinių nuotėkų paruošimui turi būti žinomas BIAS kiekis ekstraktoje.

1.5. Tyrimo eiga

Pradžioje aerotankas C ir nusodintuvas D užpildomi paruoštomis modelinėmis nuotėkomis. Nusodintuvas D turi būti įrengtas tokia aukštyje, kad aerotanke būtų 3 l mišinio.

Procesui sužadinti ten pat įpilama 3 ml geros kokybės nuotėkų, ką tik paimtų iš buitinių nuotėkų valymo įrenginio. Jos nuo paėmimo iki panaudojimo turi būti laikomos aerobinėse sąlygose. Paleidžiamas oro kompresorius E, padavimo siurblys B ir įjungiamas aeravimo sistema. Modelinės nuotėkos į aerotanką turi tekėti 1 l/val. greičiu. Tai užtikrina vidutinę 3 valandų nuotėkų aeravimo trukmę.

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

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

1.6. Proceso kontrolė

BIAS kiekis (mg/l) paruoštose modelinėse nuotėkose nustatomas prieš pat darbo pradžią.

BIAS kiekis (mg/l) per 24 valandas rinktuve F sukaupiose nuotėkose nustatomas tuo pačiu analizės metodu iš karto po bandinio paėmimo. Jei tai neįmanoma, bandiniai konservuojami, geriausiai – užšaldomi. Koncentracija turi būti nustatoma 0,1 mg/l tikslumu.

Proceso reikiamai eigai patikrinti ne rečiau kaip du kartus per savaitę rinktuvuose F ir A esančiose modelinėse nuotėkose nustatomas cheminis deguonies poreikis (COD – chemical oxygen demand) arba ištirpusios organinės anglies kiekis (DOC – dissolved organic carbon). Analizei naudojamas per stiklo filtrą nufiltruotų nuotėkų mėginys.

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

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

Biologinio skilimo tyrimas atliekamas kambario temperatūroje. Ji turi būti pastovi ir palaikoma 292-297 K [(19-24)°C].

1.7. Biologinio skilimo apskaičiavimas

Biologiškai suskilusios per parą MBAS dalis procentais apskaičiuojama nustačius BIAS kiekį (mg/l) pradinėse (paruoštose) modelinėse nuotėkose ir vėliau surinktuve F sukaupiose nuotėkose. Taip gautos vertės turi būti pavaizduotos grafiškai, kaip parodyta 3 paveiksle.

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

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

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

II SKYRIUS

PRADINIS ANALIZUOJAMŲ PRODUKTŲ PARUOŠIMAS

2.1. Įžanginės pastabos

2.1.1. Bandinių paruošimas

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

Produktai	Paruošimas
Nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos	Bandomos be paruošimo

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

2.1.2. Jonų mainų procesas

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

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

2.1.3. Analizinė kontrolė

Anijoninių ir nejoninių APM kiekis sintetiniame ploviklyje po jo homogenizavimo nustatomas MBAS ir BIAS nustatymo metodais. Atitinkamu analizės metodu nustatomas muilo kiekis ploviklyje. Šie duomenys reikalingi ploviklio bandinio, būtino biologiniam skilimui nustatyti, kiekio apskaičiavimui.

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

2.2. Tyrimo esmė

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

Etanolinis ekstraktas garinamas iki sausos medžiagos, kuri ištirpinama izopropanolio ir vandens mišinyje. Toks tirpalas praleidžiamas 323 K (50°C) temperatūroje per mišrų jonų mainų įrenginį, sudarytą iš stipriai rūgštinio katijonito ir labai aktyvo anijonito. Nurodyta temperatūra reikalinga tam, kad rūgštinėje terpėje pasigaminusios riebalų rūgštys nesudarytų nuosėdų.

Nejoninės APM išskiriamos išgarinus tirpiklį.

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

2.3. Reagentai, įrenginiai

2.3.1. Dejonizuotas vanduo.

2.3.2. Etanolis 95% (v/v) C₂H₅OH (galimi denatūrantai: metiletilketonas, metanolis).

2.3.3. Izopropanolio ir vandens mišinys (50/50 v/v):

- 50 dalių izopropanolio (CH₃CHOH-CH₃),

- 50 dalių vandens (2.3.1).

2.3.4. Amonio hidrokarbonato tirpalas (60:40 v/v): 0,3 molio (grammolio) NH₄HCO₃ ištirpinama 1000 ml izopropanolio ir vandens mišinio, sudaryto iš 60 dalių izopropanolio ir 40 dalių vandens (2.3.1).

2.3.5. Katijonitas (KAT), stipriai rūgštinis, atsparus alkoholiams (aktyumas 50-100 mešų).

2.3.6. Anijonitas (AAT), labai aktyvas, *Merck Lewatit MP 7080* (70-150 mešų) arba analogiškas.

2.3.7. Druskos rūgštis, 10% (w/w).

2.3.8. 2000 ml talpos apvaliadugnė kolba su kūgine šlifauta įmova ir grįžtamuoju kondensatoriumi.

2.3.9. 90 mm skersmens filtravimo piltuvai su popieriniais filtrais.

2.3.10. 2000 ml talpos filtravimo kolba.

2.3.11. Jonitinės kolonėlės su apšildymo gaubtu ir čiaupu; vidinis skersmuo 60 mm ir aukštis 450 mm (4 paveikslas).

2.3.12. Vandens vonia.

2.3.13. Vakuuminė džiovinimo spinta.

2.3.14. Termostatas.

2.3.15. Rotorinis garintuvas.

2.4. Nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų ekstrahavimas ir atskyrimas

2.4.1. Ekstrakto gavimas

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

Paprastai ekstrahuojamo produkto neturi būti daugiau kaip 2000 g. Kai reikia gauti didesnį kiekį medžiagos tolesniems tyrimams, ekstrahuojama du ar daugiau kartų. Patirtis parodė, kad geriau ekstrahuoti mažesniais kiekiais kelis kartus, nei iš karto didelį produkto kiekį.

2.4.2. Alkoholyje tirpių medžiagų atskyrimas

Į kolbą su 1250 ml etanolio pridedama 250 g tiriamo sintetinio ploviklio. Mišinys užvirinamas ir, prijungus grįžtamąjį kondensatorių, maišant virinamas vieną valandą. Po to karštas alkoholinis tirpalas nufiltruojamas, greitai nusiurbiant per didelio aktyvumo filtravimo piltuvą, pašildytą iki 323 K (50°C) temperatūros. Kolba ir filtravimo piltuvai praplaunami maždaug 200 ml šilto etanolio. Filtratas kartu su praplovomis supilamas į filtravimo kolbą.

Kai tiriami produktai yra pastos ar skysčiai ir žinoma, kad bandinyje anijoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų gali būti ne daugiau kaip 25 g, o muilo ne daugiau kaip 35 g, pasvertas bandinys džiovinamas iki sausos medžiagos, kuri po to sumaišoma su 500 ml etanolio. Ekstrahavimas toliau atliekamas jau aprašytu būdu.

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

Etanolio filtratas garinamas iki sausos medžiagos. Tam tikslui geriausiai tinka rotorinis garintuvas. Jei išekstrahuotos medžiagos reikia daugiau, operacija pakartojama. Po to sausa medžiaga ištirpinama 5000 ml izopropanolio ir vandens mišinyje.

2.4.3. Jonitinių kolonelių ruošimas

Katijonito kolonėlė

Į 3000 ml talpos cheminę stiklinę suberiama 600 ml katijonitinės (2.3.5) dervos ir užpilama 2000 ml druskos rūgšties (2.3.7). Laikoma, kartais pamaišant, ne mažiau kaip 2 val. Rūgštis nupilama, o derva sumaišoma su dejonizuotu vandeniu, supilama į kolonėlę (2.3.11), kurioje turi būti įdėtas stiklo vatos kamštelis. Derva kolonėlėje plaunama dejonizuotu vandeniu 10-30 ml/min. greičiu, kol praplovose nelieta chloridų. Po to dar 10-30 ml/min. greičiu plaunama izopropanolio ir vandens mišiniu (2.3.3). Katijonito kolonėlė jau paruošta darbui.

Anijonito kolonėlė

Į 3000 ml talpos cheminę stiklinę suberiama 600 ml anijonitinės dervos (2.3.6) ir užpilama 2000 ml dejonizuoto vandens. Anijonitas paliekamas brinkti ne mažiau kaip 2 val. Nupylus vandens perteklių, derva supilama kartu su likusiu dejonizuotu vandeniu į kolonėlę, kurioje dervos sulaikymui turi būti įdėtas stiklo vatos kamštelis.

Kolonėlė po to plaunama 0,3 mol/l koncentracijos amonio hidrokarbonato tirpalu (2.3.4), kol praplovose nelieta chloridų. Tam sunaudojama apie 5000 ml tirpalo. Vėliau perplaunama 2000 ml dejonizuoto vandens ir galiausiai 10-30 ml/min. greičiu 2000 ml izopropanolio ir vandens mišinio. Anijonito kolonėlė jau paruošta darbui.

2.4.4. Jonų mainų procesas

Kolonėlės sustatomos taip, kad katijonitas būtų virš kolonėlės su anijonitu. Kolonėlėse termostatuojama 323 K (50°C) temperatūra. Įmama 5000 ml tirpalo, gauto pagal 2.4.2, pašildoma iki 333 K (60°C) ir 20 ml/min. greičiu praleidžiama per kolonėles. Po to kolonėlės perplaunamos 100 ml karšto izopropanolio ir vandens mišinio (2.3.3).

Tada sumaišomi abu tirpalai (praleistas per kolonėles ir kolonelių praplovimo) ir rotoriniu garintuvu garinami iki sausos medžiagos. Likutį sudaro BIAS. Įpilama iki nustatyto tūrio dejonizuoto vandens ir vandeninėje dalyje nustatomas BIAS kiekis, kaip aprašyta 3 skyriuje. Tirpalas naudojamas kaip pagrindinis nejoninių APM tirpalas biologiniam skilimui nustatyti. Tirpalas turi būti laikomas žemesnėje kaip 278 (5°C) temperatūroje.

2.4.5. Jonitinių dervų regeneravimas

Panaudotas katijonitas išmetamas.

Anijonitas regeneruojamas leidžiant per kolonėlę 5000-6000 ml amonio hidrokarbonato tirpalą (2.3.4) 10 ml/min. greičiu, kol praplovose nebelieka anijoninių APM (tikrinama su metileno

mėlynuoju). Po to anijonitas dar praplaunamas 2000 ml izopropanolio ir vandens mišinio (2.3.3). Taip apdorotą anijonitą vėl galima naudoti.

III SKYRIUS

NEJONINIŲ AKTYVIŲJŲ PAVIRŠIAUS MEDŽIAGŲ NUSTATYMAS BIOLOGINIO SKILIMO TYRIMO METU

3.1. Metodo esmė

Aktyviosios paviršiaus medžiagos sukonzentruojamos ir išskiriamos dujinės ekstrakcijos būdu. Pradiniame bandinyje nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų turi būti nuo 250 iki 800 µg.

Išekstrahuotos aktyviosios paviršiaus medžiagos tirpinamos etilacetate, garinamos iki sausos medžiagos ir vėliau nusodinamos iš vandeninio tirpalo, panaudojus modifikuotą Dragendorfo reagentą ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{ledinė acto rūgštis}$). Gautos nuosėdos filtruojamos, plaunamos ledine acto rūgštimi ir tirpinamos amonio tartrato tirpale. Tirpale esantis bismutas potenciometriškai titruojamas pirolidinditiokarbamato tirpalu (palaikant terpės pH 4-5), naudojant šviesios platinos indikatorinį elektrodą ir kalomelio arba sidabro – sidabro chlorido etaloninį elektrodą.

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

Gauti titravimo rezultatai dauginami iš empyrinio koeficiento 54, kad juos būtų galima prilyginti etaloninei nejoninei APM – nonilfenoliui su 10 molių etilenoksido (NP 10 ekvivalentas).

3.2. Reagentai ir įrenginiai

Reagentai turi būti paruošti dejonizuotame vandenyje.

3.2.1. Švarus, ką tik distiliuotas etilacetatas.

3.2.2. Natrio hidrokarbonatas (NaHCO_3), analiziškai grynas.

3.2.3. Praskiesta druskos rūgštis (20 ml koncentruotos HCl praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml).

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

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

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

3.2.6.1. Tirpalo A paruošimas

1,6 g bismuto nitrato ($\text{BiONO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$), analiziškai gryno, ištirpinama 20 ml ledinės acto rūgšties ir pripilama vandens iki 100 ml. Po to 65 g kalio jodido, analiziškai gryno, ištirpinama 200 ml dejonizuoto vandens. Abu paruošti tirpalai sumaišomi 1000 ml talpos matavimo kolboje, pripilama 200 ml ledinės acto rūgšties (3.2.7) ir dejonizuoto vandens iki 1000 ml.

3.2.6.2. Tirpalo B paruošimas

290 g bario chlorido ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), analiziškai gryno, ištirpinama 1000 ml dejonizuoto vandens.

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

3.2.8. Amonio tartrato tirpalas: 12,4 g tartratinės rūgšties, analiziškai grynios, sumaišoma su 12,4 ml amoniako tirpalo ($d=0,910 \text{ g/ml}$), analiziškai gryno, ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml (arba naudojamas ekvivalentiškas amonio tartrato, analiziškai gryno, kiekis).

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

3.2.10. Standartinis acetatinis buferis: cheminėje stiklinėje 40 g kieto natrio hidroksido, analiziškai gryno, ištirpinama 500 ml dejonizuoto vandens. Tirpalui atvėsus, pridedama 120 ml ledinės acto rūgšties (2.3.7). Gautas tirpalas gerai išmaišomas, atvėsinaamas ir perpilamas į 1000 ml talpos matavimo kolbą. Praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml.

3.2.11. Pirolidinditiokarbamato tirpalo (vadinamo „karbato tirpalu“) paruošimas: 103 mg natrio pirolidinditiokarbamato ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) ištirpinama 500 ml dejonizuoto vandens,

prিপilama 10 ml n-pentilo alkoholio, analiziškai gryno, ir 0,5 g NaHCO_3 , analiziškai gryno, ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml.

3.2.12. Vario sulfato tirpalo paruošimas (naudojamas 3.2.11 nurodyto tirpalo kalibravimui):

Pamatinio tirpalo ruošimas.

1,24 g vario sulfato ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), analiziškai gryno, sumaišoma su 50 ml 0,5 M sieros rūgšties ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml.

Darbo tirpalo ruošimas.

50 ml pamatinio tirpalo sumaišoma su 10 ml 0,5 M sieros rūgšties ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml.

3.2.13. Natrio chloridas, analiziškai grynas.

3.2.14. Dujinio ekstrahavimo aparatas (žr. 5 paveikslą).

Akyto disko skersmuo turi būti toks pat kaip ir vidinis cilindro skersmuo.

3.2.15. Dalijamasis 250 ml talpos piltuvas.

3.2.16. Magnetinė maišyklė su 25–30 mm dydžio magnetu.

3.2.17. Porcelianinis tiglis (G4 tipo), vidinio pagrindo skersmuo 25 mm.

3.2.18. Apskritas 27 mm skersmens stiklo pluošto filtras, aktyumas 0,5–1,5 μm .

3.2.19. Dvi 500 ml ir 250 ml talpos filtravimo kolbos su laikikliais, turinčiais gumines tarpines.

3.2.20. Užrašantis potenciometras su platinos indikatoriniu elektrodu ir kalomelio arba sidabro-sidabro chlorido etaloniniu elektrodu ir automatinė 20–25 ml titravimo biurete arba analogiška neautomatinė įranga.

3.3. Tyrimo eiga

3.3.1. Aktyviųjų paviršiaus medžiagų sukonzentravimas ir atskyrimas.

Tiriamosios medžiagos vandeninis tirpalas filtruojamas per kokybišką filtravimo popierių. Pirmieji 100 ml filtrato išpilami. Žinomas nufiltruoto bandinio kiekis supilamas į etilacetatu praplautą dujinio ekstrahavimo aparatą. Bandinyje turėtų būti nuo 250 iki 800 μg nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų. Medžiagų atskyrimo procesui pagerinti pridedama 100 g natrio chlorido ir 5 g natrio hidrokarbonato. Jei bandinio tūris didesnis kaip 500 ml, nurodytos druskos suberiamos į aparatą ir ištirpinamos bandinyje, praleidžiant per jį azotą arba orą. Kai bandinio kiekis mažesnis, druskos ištirpinamos 400 ml dejonizuoto vandens ir supilamos į ekstrahavimo aparatą. Po to į aparate esantį tirpalą iki viršutinės prietaiso žymos pripilama dejonizuoto vandens.

Galiausiai ant viršaus atsargiai dar užpilama 100 ml etilacetato.

Du trečdaliai aparato plovimo indo tūrio, esančio dujų (azoto arba oro) srauto kelyje, užpildoma etilacetatu. Per aparatą 30–60 l/val. greičiu leidžiamos dujos. Rekomenduojama turėti dujų greičio matuoklį. Dujų srauto greitis nuo pat pradžių turi būti didinamas palaipsniui ir sureguliuotas taip, kad skiriamajame dviejų fazių (etilacetato ir tirpalo) sąlyčio paviršiuje maišymasis būtų minimalus. Po 5 min. dujų praleidimas nutraukiamas.

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

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

Į aparatą pripilama dar 100 ml etilacetato ir vėl 5 min. leidžiamas per jį oras arba azotas. Po to etilacetato fazę perpilama į tą patį dalijamąjį piltuvą, vandeninė fazė atskiriama, o etilacetatas per tą patį filtrą nufiltruojamas. Filtratas sumaišomas su pirmuoju. Čia taip pat supilamos praplovos, gautos 20 ml etilacetato praplovus dalijamąjį piltuvą ir filtrą.

Etilacetatinis ekstraktas išgarinamas vandens vonelėje iki sausos medžiagos. Garavimui pagreitinti virš tirpalo nestipriai pučiamas oras.

3.3.2. Nusodinimas ir filtravimas

Sausa medžiaga, gauta pagal 3.3.1, ištirpinama 5 ml metanolio. Pridedama 40 ml dejonizuoto vandens ir 0,5 ml praskiestos druskos rūgšties (3.2.3). Viskas sumaišoma magnetine maišykle. Į šį tirpalą, maišant toliau, iš matavimo cilindro įpilama 30 ml nusodinančiojo agento

(3.2.6). Susidarant nuosėdoms, maišoma 10 min., po to mišinys paliekamas stovėti ne mažiau kaip 5 min. Po to jis nufiltruojamas per Gučo tiglį, kurio viduje yra stiklo pluošto filtro pertvara. Pirmą sykį filtras praplaunamas 2 ml ledinės acto rūgšties. Po to 40-50 ml ledinės acto rūgšties gerai išplaunama cheminė stiklinė, magnetas ir tигlis. Prilipusias prie stiklinės ir filtro sienelių nuosėdas nebūtina stengtis nuplauti, nes jos toje pačioje stiklinėje ištirps, kai čia bus supiltas tirpalas prieš titravimą.

3.3.3. Nuosėdų titravimas

Nuosėdos, esančios ant filtro, ištirpinamos trimis porcijomis po 10 ml karšto (apie 80°C, 353 K temperatūros) amonio tartrato tirpalo (3.2.8). Kiekvieną kartą, prieš nusiurbiant, tirpalo porcija turi kelias minutes pabūti filtre. Visas nufiltruotas tirpalas supilamas į cheminę stiklinę, kurioje buvo vykdomas nusodinimas. Stiklinės sienelės praskalaujamos 20 ml karšto tartrato tirpalo, kad būtų ištirpintos prilipusios ant sienelių nuosėdos.

Galiausiai 150-200 ml dejonizuoto vandens gerai išplaunamas filtravimo tигlis, sujungimai ir kolba. Praplovos supilamos į esantį cheminėje stiklinėje tirpalą.

3.3.4. Titravimas

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

Po to pripilama 10 ml standartinio acetatinio buferio (3.2.10) ir, įmerkus į tirpalą elektrodus, potenciometriškai titruojama „karbato tirpalu“ (3.2.11). Biuretės galiukas turi būti įmerktas į tirpalą. Titruojama ne didesniu kaip 2 ml/min. greičiu.

Titravimo pabaigos taškas yra dviejų koordinačių ir tangentinės potenciometrinės kreivės susikirtime. Kartais pastebimas tangentinės potenciometrinės kreivės išsilyginimas. Tai pašalinama gerai nušveitus platininį elektrodą švitrinio popieriumi.

3.3.5. Kontrolinis tyrimas ir titravimas

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

3.3.6. „Karbato tirpalo“ koeficiento nustatymas

Šis koeficientas nustatomas kiekvieną tyrimo dieną. Tam tikslui 10 ml vario sulfato tirpalas (3.2.12), praskiedus 100 ml dejonizuoto vandens ir pridėjus 10 ml standartinio buferio (3.2.10), titruojamas „karbato tirpalu“. Koeficientas F apskaičiuojamas pagal formulę:

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

, kur a yra sunaudoto „karbato tirpalo“ kiekis, ml.

Visi titruojant gauti rezultatai dauginami iš šio koeficiento.

3.4. Rezultatų apskaičiavimas

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

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

$(B - C) \times F \times 0,054 =$ nejoninės APM, išreikštos NP 10 ekvivalentu, mg;

kur:

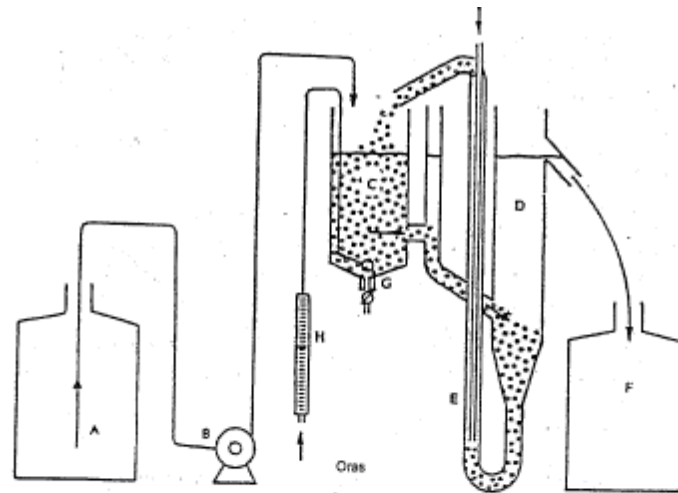
B – „karbato tirpalo“, sunaudoto bandinio titravimui, tūris, ml;

C – „karbato tirpalo“, sunaudoto kontroliniam titravimui, tūris, ml;

F – „karbato tirpalo“ koeficientas.

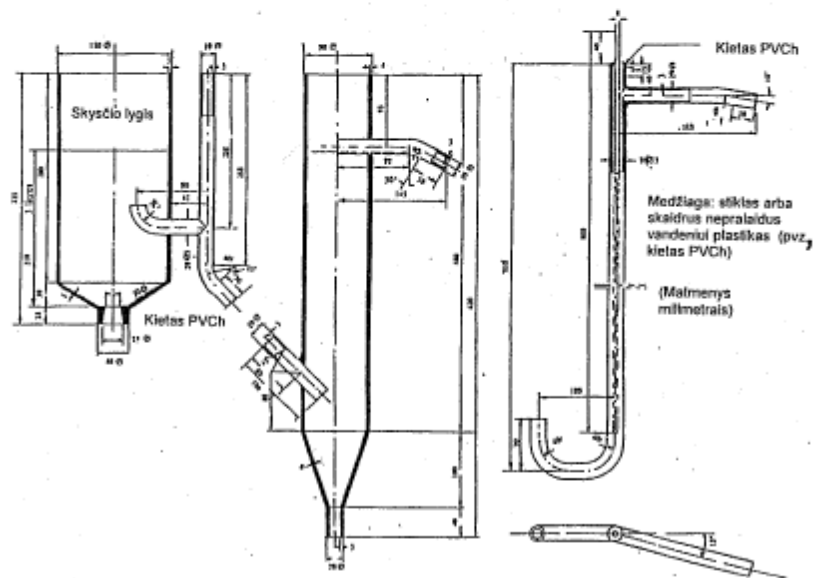
3.5. Rezultatų išraiška

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

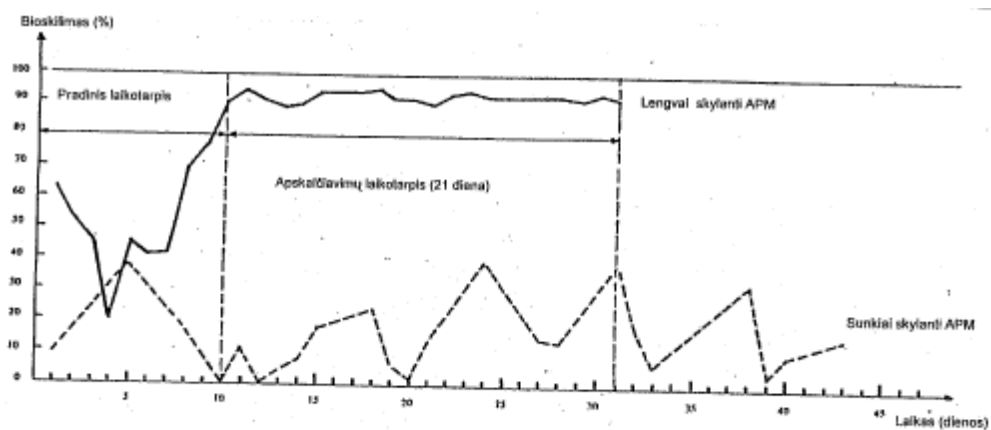


- | | |
|-----------------|--------------------------|
| A. Rinktuvas | E. Oro kompresorius |
| B. Siurblys | F. Rinktuvas |
| C. Aerotankas | G. Akyto stiklo antgalis |
| D. Nusodintuvas | H. Debitmatas |

1 paveikslas

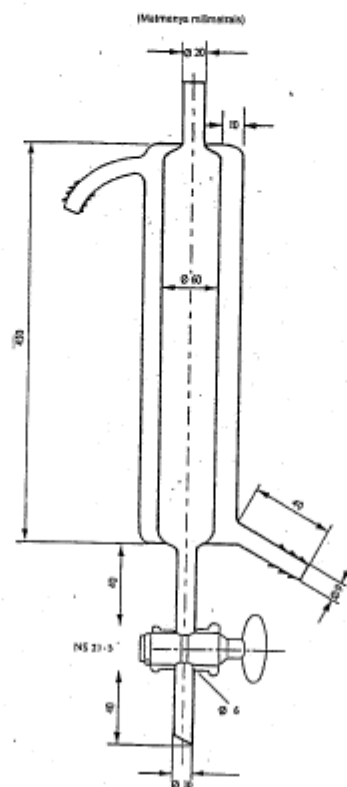


2 paveikslas



3 paveikslas

Biologinio skilimo apskaičiavimas – Pavirtinamasis bandymas



4 paveikslas

Šibdoma jonitine kolonėlė

**SINTETINIŲ ANIJONINIŲ IR NEJONINIŲ AKTYVIŲJŲ PAVIRŠIAUS MEDŽIAGŲ,
ESANČIŲ PLOVIMO-VALYMO GAMINIUOSE, BIOLOGINIO SKILIMO
NUSTATYMAS****I. BENDROSIOS NUOSTATOS**

1. Šiame metode anijoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos yra tokios medžiagos, kurios išskiriamos praleidžiant produktą pro katijonitą ir anijonitą ir paverčiamos pagal 3 skyriuje aprašytą analizės būdą su metileno mėlynuoju reaguojančia medžiaga (MBAS).

2. Šiame metode nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos yra tokios medžiagos, kurios išskiriamos praleidžiant produktą pro katijonitą ir anijonitą ir paverčiamos pagal 4 skyriuje aprašytą analizės būdą su bismuto reagentu reaguojančia medžiaga (BIAS).

3. Anijoninės ir nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos iš plovimo – valymo gaminių išskiriamos atskirai, kad būtų galima išvengti abipusių trukdžių biologinio skilimo bandymo metu.

4. Biologinis skilimas nustatomas dviem metodais:

4.1. atrenkamuoju metodu;

4.2. pamatiniu (patvirtinamuoju) metodu.

II. BANDYMAS ATRENKAMUOJU METODU

5. Atrenkamasis metodas taikomas sintetinėms anijoninėms ir nejoninėms aktyviosioms paviršiaus medžiagoms.

6. 5 mg MBAS/l ar 5 mg BIAS/l arba tą patį kiekį MBAS ar BIAS turintis ir pagal 4 skyriuje aprašytą metodą iš tiriamojo plovimo-valymo gaminio išskirtas bandinys mineralinėje maitinimo terpėje (298 ± 1) K [(25 ± 1) °C] temperatūroje apkrečiamas ir veikiamas aerobiniais polivalentiniais mikroorganizmais.

7. Bandymo eiga kontroliuojama biologiškai lengvai (W) ir sunkiai (H) skylančiomis standartinėmis aktyviosiomis paviršiaus medžiagomis (APM).

8. Tyrimui gali trukdyti metalų jonai, organiniai tirpikliai ir baktericidai.

9. Reagentai ir įranga:

9.1. Dejonizuotas vanduo. Dejonizuotas vanduo naudojamas tirpalams paruošti. Jame negali būti skilimą stabdančių metalų, pvz., vario jonų. Tinka joninėmis dervomis apdorotas arba distiliuotas vanduo.

9.2. Mineralinė maitinimo terpė. Į 1000 ml dejonizuoto vandens prieš naudojimą pridedama po 1 ml 9.2.1, 9.2.2, 9.2.3 ir 9.2.4 p. aprašytų tirpalų:

9.2.1. 1000 ml dejonizuoto vandens ištirpinama:

8,5 g kalio dihidrofosfato KH_2PO_4 (a. g),

21,75 g dikalio hidrofosfato K_2HPO_4 (a. g),

33,4 g dinatriohidrofosfato $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a. g),

1,7 g amonio chlorido NH_4Cl (a. g).

Tirpalo pH turi būti 7,2;

9.2.2. magnio sulfato tirpalas.

1000 ml dejonizuoto vandens ištirpinama 22,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a. g);

9.2.3. kalcio chlorido tirpalas.

1000 ml dejonizuoto vandens ištirpinama 27,5 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a. g);

9.2.4. geležies (III) chlorido tirpalas.

1000 ml dejonizuoto vandens ištirpinama 0,25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

9.3. Standartinės biologinio skilimo medžiagos.

Skilimo bandymo biologinio proceso kontrolei naudojamos standartinės anijoninės ir nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos:

9.3.1. skilimo standartinė anijoninė APM (W) – tai lengvai biologiškai skylantis techninis linijinis alkilbenzensulfonatas (OECD – standartas: Marlon A). Atrenkamojo tyrimo sąlygomis jo skilimo laipsnis yra apie 92%.

9.3.2. skilimo standartinė anijoninė APM (H) – tai sunkiai biologiškai skylantis tetrapropilenbensulfonatas (šakotasis alkilbensulfonatas). Atrenkamojo tyrimo eigoje jo skilimo laipsnis apie 35%.

9.4. Konservuojantis tirpalas.

Bandinių konservavimui 1000 ml dejonizuoto vandens ištirpinama 10 g gyvsidabrio (II) chlorido HgCl_2 .

9.5. Kratytuvas 2 l talpos Erlenmejerio kolboms, pageidautina su temperatūros reguliavimu. Naudojant kratytuvą be termostato tyrimas atliekamas užtikrinant patalpoje pastovią (298 ± 1) K $[(25 \pm 1) ^\circ\text{C}]$ temperatūrą.

9.6. 2 l talpos siaurakaklės Erlenmejerio kolbos. Laboratorinius indus, kad būtų pašalinti iš jų ankstesnių bandymų likučiai (APM), būtina labai kruopščiai išplauti alkoholiu, praskalauti ir išdžiovinti. Nauji indai taip pat gali iškreipti rezultatą. Todėl pirmą kartą naudojant būtina juos išplauti.

10. Bandinių paruošimas:

10.1. Prieš ruošiant tirpalą tyrimui, tiriamoje medžiagoje 3 ir 4 skyriuose aprašytais metodais nustatomas MBAS, BIAS kiekis. Iš analizės duomenų sprendžiama apie tolesnį bandinio apdorojimą.

10.2. Anijoninės ir nejoninės APM (ploviklių žaliavos) bandomos be pirminio paruošimo.

10.3. Plovimo-valymo gaminiai paruošiami 2 skyriuje aprašytu būdu.

11. Biologinio proceso sužadinimas:

11.1. Biologiniam procesui sužadinti neorganinė maitinimo terpė užkrečiama aerobiniais polivalentiniais mikroorganizmais, tam naudojant aktyvųjį dumblą iš valomųjų įrenginių buitinių nuotekų. Jei tokio aktyvaus dumblo nėra, proceso sužadinamąją suspensiją galima pasigaminti iš grunto. Naudojant suspensiją, pagamintą iš grunto, laikomasi šių nurodymų: į nechloruoto geriamojo vandens 1000 ml pridedama 100 g derlingos, nesterilios daržo žemės (daug molio, smėlio ir humuso turintis gruntas netinka). Grunto pavyzdį išmaišius, mišiniui leidžiama 30 min. nusistovėti. Po to nusistovėjęs vanduo filtruojamas pro retą popieriaus filtrą. Pirmieji 200 ml filtrato išpilami. Likęs filtratas tuoj pat ir iki panaudojimo aeruojamas. Bet kokių atveju sužadinamoji suspensija turi būti sunaudota tą pačią dieną. Jos tinkamumas kiekvienam atvejui kontroliuojamas lygiagrečiai atliekant bandymą su lengvai ir sunkiai skylančiomis standartinėmis APM.

Reikalingas sužadinamosios suspensijos kiekis priklauso nuo jos biologinio aktyvumo. Šis kiekis surandamas eksperimentiniu būdu su standartinėmis APM (W ir H). Bendru atveju 1000 ml maitinimo tirpalo pakanka mažiau kaip 0,5 ml sužadinamosios suspensijos. Lengvai skylanti standartinė APM (W) turi per 14 parų ($t_\wedge$) suskilti apie 92 %. Sunkiai skylanti standartinė APM (H) per laiką $t_\wedge + t_\S$, t. y. daugiausiai per 19 parų, suskyla apie 35 % ar dar mažiau.

11.2. Nuotekų valomųjų įrengimų aktyvusis dumblas. Bandymui naudojamas aktyvusis dumblas iš biologinio valymo įrenginių, kuriuose didžiąją dalį sudaro buitinės nuotekos. Nuo paėmimo iki panaudojimo aktyvuotas dumblas turi būti laikomas aerobinėmis sąlygomis. Pradžioje jis filtruojamas pro retą popierinį filtrą. Pirmieji 200 ml filtrato išpilami. Filtratas iki pat panaudojimo aeruojamas. Jis turi būti sunaudotas tą pačią dieną.

12. Biologinio skilimo bandymo eiga:

12.1. Anijoninėms aktyviosioms paviršiaus medžiagoms.

Anijoninės APM arba iš plovimo-valymo gaminių pagal 2 skyrių išskirti ir paruošti bandiniai bei biologinio skilimo standartinės W ir H APM tiriamos vienu metu ir, jei tai būtina, sudvejinti lygiagrečiuose bandymuose. Sudvejintam bandymui reikia apie 2 l modelinių nuotekų.

Modelinės nuotekos paruošiamos šiuo būdu: į pagal 9.2 paruoštos mineralinės maitinimo terpės 2 l pridedama 10 ml maždaug 1 mg/ml MBAS turinčio tirpalo, paruošto iš tiriamos

medžiagos bandinio, arba iš skilimo standartinių W ir H APM tirpalų ir empiriškai nustatytą kiekį, paruoštos pagal 1.4 sužadinimo suspensijos. Imant mėginį, modelinėse nuotekose neturi būti putų. Iš sudvejinto lygiagretaus bandymo paimtuose mėginiuose MBAS kiekis pagal 4 skyrių nustatomas 0,1 mg/l tikslumu. Vidutiniškai pradinė MBAS koncentracija C_0 turi būti nuo 4,5 mg/l iki 5,5 mg/l. Skilimo bandymas atliekamas dviejose Erlenmejerio kolbose (9.6), į kurias pripilama po 900 ml modeliųjų nuotekų. Kolbos laisvai užkemšamos vatos tamponais, patalpinamos į kratytuvą (9.5). Biologinio skilimo procesas vykdomas (298 ± 1) K $[(25 \pm 1) ^\circ\text{C}]$ temperatūroje. Viso bandymo metu turi būti palaikoma pastovi temperatūra. Kolbos uždengiamos širma, kad būtų apsaugotos nuo tiesioginės šviesos. Bandymo aplinkos ore negali būti procesui kenkiančių medžiagų, pvz., organinių tirpiklių garų. Skilimo bandymo eigoje MBAS kiekis pagal 3 skyriuje aprašytą metodą nustatomas po 5, 8 parų ir vėliau kas dvi dienas. Kiekvienam atskiram nustatymui paimamas tik būtinais reikalingas modeliųjų nuotekų kiekis; bandymo pradžioje nuo 10 ml iki 20 ml, bandymo pabaigoje iki 100 ml. Modeliųjų nuotekų garavimo nuostoliai, atsižvelgiant į paimtų mėginių kiekius, bent jau paėmus mėginį paskutiniam nustatymui, turi būti kompensuoti dejonizuotu vandeniu. Prieš paimant mėginį, modelinės nuotekos gerai sumaišomos ir suardomos putos. Taip pat turi būti nuplaunama ant kolbos sienelių pridžiūvusi medžiaga. Jei numatoma, kad laikotarpis nuo mėginio paėmimo iki analizės atlikimo bus ilgesnis kaip 3 h, būtina mėginį užšaldyti arba pridėti į jį 5 ml/l mėginio konservanto, paruošto pagal 9.4. Skilimo nustatymo bandymas baigiamas, kai skirtumas tarp dviejų paskutinių per 4 paras atliktų analizės rezultatų yra mažesnis kaip 0,15 mg/l MBAS arba praėjus 19 bandymo parų.

12.2. Nejoninėms aktyviosioms paviršiaus medžiagoms.

Nejoninės APM arba iš plovimo-valymo gaminių paruošti bandiniai bei biologinio skilimo standartinės W ir H APM tiriamos vienu metu ir, jei tai būtina, sudvejintu lygiagrečiu bandymu. Nejoninių APM tyrimui sunaudojama 5 l modeliųjų nuotekų.

Modelinės nuotekos paruošiamos šiuo būdu:

Į mineralinės maitinimo terpės 5 l pridedama 25 ml maždaug 1 mg/ml BIAS turinčio tirpalo, paruošto iš tiriamosios medžiagos bandinio arba iš skilimo standartinių W ir H APM tirpalų ir empiriškai nustatytą kiekį sužadinimo suspensijos, paruoštos pagal 1.4. Modelinėse nuotekose, paimant mėginį, neturi būti putų.

Iš sudvejinto lygiagretaus bandymo paimtuose mėginiuose BIAS kiekis pagal 3 skyriuje aprašytą metodą nustatomas 0,1 mg/l tikslumu. Vidutiniškai pradinė BIAS koncentracija C_0 turi būti nuo 4,5 mg/l iki 5,5 mg/l.

Skilimo bandymui į 4 Erlenmejerio kolbas (9.6) įpilama po 1200 ml modeliųjų nuotekų. Kolbos laisvai užkemšamos vatos tamponais, patalpinamos į kratytuvą (9.5) ir (298 ± 1) K $[(25 \pm 1) ^\circ\text{C}]$ temperatūroje vykdomas biologinio skilimo procesas. Viso bandymo metu turi būti palaikoma pastovi temperatūra. Kolbos nuo tiesioginės šviesos poveikio turi būti apsaugotos širma. Bandymo aplinkos ore negali būti procesui kenkiančių medžiagų, pvz., organinių tirpiklių garų.

Nejoninės APM kiekis nustatomas po 14 ir 19 parų. Skilimo proceso kreivės sudarymui rekomenduojama APM kiekį nustatyti taip pat po 5 parų. Po 14 parų iš 2 kolbų paimama po 200 ml modeliųjų nuotekų ir sumaišius paruošiamas mėginys analizei. Po 19 parų tokiu pat būdu iš 2 kolbų paimama ir sumaišoma po 500 ml modeliųjų nuotekų. Prieš tai modelinės nuotekos gerai sumaišomos ir suardomos susidariusios putos. Taip pat turi būti nuplaunama ant kolbos sienelių pridžiūvusi medžiaga. Jei numatoma, kad laikotarpis nuo mėginio paėmimo iki analizės atlikimo bus ilgesnis kaip 3 h, mėginį būtina užšaldyti ar užkonservuoti pridėjus į jį 5 ml/l mėginio konservanto, paruošto pagal 9.4. Standartinių medžiagų bandymas atliekamas pagal (12.1).

13. Rezultatų įvertinimas.

Nustačius modelinėse nuotekose bet kuriuo bandymo metu APM koncentraciją, biologinio skilimo laipsnis % priklausomai nuo pradinės koncentracijos apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$A_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Čia:

A_t – biologinio skilimo laipsnis laiku t , %;

C_0 – vidutinė pradinė APM koncentracija modelinėse nuotekose, mg/l;

C_1 – APM koncentracija modelinėse nuotekose laiku t , %.

Pavienių nustatymų skilimo laipsnis apskaičiuojamas 0,1 % tikslumu. Pavienių nustatymų skilimo laipsnio aritmetinis vidurkis procentais pateikiamas suapvalintas iki sveiko skaičiaus.

Grafiškai anijoninių ir nejoninių APM skilimo laipsnis nustatomas pagal 1 pav. diagramą.

Tiriant anijonines APM, duomenys laiko atžvilgiu pažymimi, kaip pavaizduota 1 pav. Lengvai skylančioms MBAS charakteringas aiškiai išreikštas kreivės lūžio taškas. „Plato“ fazė po lūžio taško yra pasiekta tada, kai dviejų per 4 paras atliktų nustatymų duomenų skirtumas yra mažesnis kaip 0,15 mg/l MBAS. Pirmasis šių nustatymų dėmuo (C_1) reiškia „plato“ fazės pradžią ir charakterizuoja išreikštą procentais skilimo laipsnį (A_t).

Jei per laikotarpį $t_\Lambda + t_\Sigma$ (19 parų, žr. 1 pav.) „plato“ būklė nepasiekta, toji koncentracija yra pagrindas skilimo laipsniui nustatyti, pvz., kaip pavaizduota standartinės APM (H) skilimo diagramoje.

Nejoninių APM skilimo laipsnis paskaičiuojamas 19 parą nustačius koncentraciją C_1 .

Skilimo bandymo rezultatai galioja, kai yra įvykdytos šios sąlygos:

atliekant vienu metu palyginamąjį bandymą, standartinės APM (W) skilimo laipsnis po 14 bandymo parų (t_Λ) turi pasiekti 92 % (bendru atveju yra stebimas laikotarpis nuo 7 iki 10 parų). Skilimo standartinė APM (H) po 19 parų negali suskilti daugiau kaip 35 %.

Šių sąlygų neįvykdžius, bandymas kartojamas pakeičiant sužadinimo agento (aktyvuoto dumblo) pagal 1.4.1 kiekį. APM, kurių skilimo laipsnis, pasibaigus nustatytai bandymo trukmei ($t_\Lambda + t_\Sigma$), nesiekia 80 % arba kurių pavienių nustatymų rezultatai kartojant bandymą nesutampa arba jų skilimo kreivių linijos nevienodos (nepanašios), bandomos pamatiniu metodu.

III. PRADINIS TIRIAMŲJŲ PRODUKTŲ PARUOŠIMAS

14. Įžanginės pastabos.

Grynos anijoninės ir nejoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos biologinio skilimo tyrimui naudojamos be pradinio paruošimo. Tiriant sintetinius ploviklius ir valymo priemones, pradžioje pagal MBAS ir BIAS nustatymo metodus preliminariai nustatomas juose anijoninių ir nejoninių APM kiekis. Atitinkamu analizės metodu nustatomas muilo kiekis. Šie duomenys reikalingi bandinio, būtino biologiniam skilimui nustatyti, kiekio apskaičiavimui. Nebūtina siekti išekstrahuoti kuo didesnę APM kiekį, kadangi jų išekstrahuojama ne mažiau kaip 80 %, o dažniausiai 90 % ir daugiau. Biologinio skilimo tyrimui atrenkamuoju metodu reikalinga apie 1 g MBAS ir 1 g BIAS.

15. Reagentai, įrenginiai:

15.1. Dejonizuotas vanduo.

15.2. Etanolis 95 % (v/v) C_2H_5OH (galimi metiletilketonas, metanolis).

15.3. Izopropanolio ir vandens mišinys (50/50 v/v): 50 dalių izopropanolio ($CH_3CHOHCH_3$), – 50 dalių vandens (15.1).

15.4. Anglies dioksido tirpalas etanolyje (maždaug 0,1 % CO_2): per vamzdelį su aktyto stiklo pertvara į etanolį (2.2.2) 10 minučių barbotuojamas anglies dioksidas (CO_2). Tirpalas turi būti ruošiamas prieš pat naudojimą.

15.5. Amonio hidrokarbonato tirpalas (20:80 v/v): 1 molis (grammolis) NH_4HCO_3 ištirpinama 1000 ml izopropanolio ir vandens mišinio, sudaryto iš 20 dalių izopropanolio ir 80 dalių vandens (15.1).

15.6. Amonio hidrokarbonato tirpalas (60:40 v/v): 0,3 molio (grammolio) NH_4HCO_3 ištirpinama 1000 ml izopropanolio ir vandens mišinio, sudaryto iš 60 dalių izopropanolio ir 40 dalių vandens (15.1).

15.7. Katijonitas (KAT), stipriai rūgštinis, atsparus alkoholiams (aktyumas 50–100 mešų).

15.8. Anijonitas (AAT), labai akytas, Merch Lewatit MP 7080 (70–150 mešų) arba analogiškas.

15.9. Druskos rūgštis, 10 % (m/m).

15.10. 1000 ml talpos apvaliadugnė kolba su kūgine šlifluota įmova ir grįžtamuoju kondensatoriumi.

15.11. 90 mm skersmens filtravimo piltuvas (apšildomas), naudojamas su popieriniais filtrais.

15.12. 2000 ml talpos filtravimo kolbos.

15.13. Jonitinės kolonėlės su apšildymo gaubtu ir čiaupu; vidinis skersmuo 30 mm ir aukštis 200 mm (2 paveikslas).

15.14. Vandens vonia.

15.15. Vakuuminė džiovavimo spinta.

15.16. Termostatas.

16. APM išskyrimas iš analizuojamo produkto:

16.1. Metodo esmė.

Iš vienalyčio ploviklio ar valymo preparato (miltelių, pastos, skysčio) bandinio anijoninės ir nejoninės APM, muilas bei kitos alkoholyje tirpios medžiagos išskiriamos ekstrahuojant etanoliu. Ekstraktas ištirpinamas izopropanolio ir vandens mišinyje. Toks tirpalas praleidžiamas 323 K [(50) °C] temperatūroje pro mišrų jonų mainų įrenginį, sudarytą iš stipriai rūgštinio katijonito ir silpnai šarminio aktyto anijonito. Iš gauto skysčio išgarinus tirpiklį turime išskirti nejoninę APM, naudojamą biologinio skilimo bandyme.

Po to frakcinio eliuavimo būdu iš katijonito išskiriamos muilą sudarančios riebalų rūgštys bei nepaviršinio aktyvumo anijoninės medžiagos ir galiausiai amonio hidrokarbonato tirpalu vandens ir izopropanolio mišinyje išplaunamos anijoninių APM amonio druskos, kurios naudojamos biologinio skilimo bandyme.

16.2. Pasiruošimas ekstrahavimui.

Kad būtų neviršytas jonų mainų įrenginio našumas (imlumas) bandinyje, pasvertame ekstrahavimui, anijoninių sintetinių APM turi būti ne daugiau kaip 5 g, o muilo – ne daugiau kaip 3 g. Jei iš vieno bandinio nesusidaro pakankamai nejoninių APM, atliekamas dar vienas naujo bandinio ekstrahavimas.

Skysti produktai pradžioje nugarinami iki sausos medžiagos.

16.3. Alkoholyje tirpių komponentų išskyrimas.

Išdžiovintas bandinys užpilamas 500 ml etanolio (15.2) ir maišant virinama kolboje vieną valandą, prijungus grįžtamąjį kondensatorių (15.10). Maišymas reikalingas smūgiams virimo metu išvengti. Karštas alkoholinis ekstraktas greitai filtruojamas nusiurbiant pro pašildytą iki (323) K [(50) °C] temperatūros didelio aktyvumo filtravimo piltuvą (15.11). Po to kolba ir filtras praplaunami 100 ml karšto etanolio. Filtratas ir praplovos sumaišomi. Mišinys garinamas verdančio vandens vonelėje (15.14) iki sausos medžiagos.

16.4. Jonitinių kolonelių paruošimas.

Katijonito kolonėlė. Cheminėje stiklinėje 60 ml katijonito (15.7) užpilama 200 ml druskos rūgšties (2.2.9) ir laikoma, kartais pamaišant, ne mažiau kaip 2 h. Vėliau rūgštis nupilama, o derva sumaišoma su dejonizuotu vandeniu (15.1) ir viskas supilama į kolonėlę (15.13), kurios apačioje turi būti įdėtas stiklo vatos kamštelis. Derva kolonėlėje plaunama dejonizuotu vandeniu 5-10 ml/min greičiu, kol praplovose nelieta chloridų. Po to dar praplaunama 200 ml izopropanolio ir vandens mišinio (15.3). Katijonito kolonėlė jau paruošta darbui.

Anijonito kolonėlė. Cheminėje stiklinėje 60 ml anijonito (15.8) užpilama 200 ml dejonizuoto vandens (15.1) ir ne mažiau kaip 2 h derva brinkinama. Po to viskas supilama į kolonėlę su įdėtu stiklo vatos kamšteliumi. Derva kolonėlėje plaunama 1N amonio hidrokarbonato tirpalu (15.5), kol praplovose nelieta chloridų. Tam sunaudojama apie 1000 ml šio tirpalo. Dar plaunama pradžioje dejonizuoto vandens 200 ml ir galiausiai 5-10 ml/min greičiu 200 ml izopropanolio ir vandens (15.3) mišiniu.

16.5. Jonų mainų procesas.

Abi paruoštas pagal 16.4 kolonėles, viena virš kitos, pirma KAT kolonėlė, po jos AAT kolonėlė, sujungiamos nuosekliai. Aprašytuoju 2.3.3 būdu išskirta sausa medžiaga ištirpinama 1000 ml izopropanolio ir vandens mišinio (15.3) ir pašildoma maždaug iki (333) K [(60) °C] temperatūros. Karštas tirpalas 5 ml/min greičiu praleidžiamas pro kolonėles. Kolonėlės praplaunamos 200 ml karšto izopropanolio ir vandens mišinio (15.3). Praplovos pridamos prie praleisto pro kolonėles tirpalo. Viskas garinama vandens vonelėje arba vakuuminiame rotoriniame garintuve iki sausos medžiagos. Tai yra BIAS, kuri ištirpinama žinomame dejonizuoto vandens tūryje. Vandeniniame tirpale aprašytu 4 skyriuje būdu nustatoma BIAS koncentracija. Vėliau šis tirpalas naudojamas nejoninės APM biologiniam skilimui nustatyti. Tirpalas laikomas žemesnėje kaip (273) K [(5) °C] temperatūroje.

Anijoninių sintetinių APM išskyrimui KAT kolonėlė atjungiama. Iš AAT kolonėlės, praplovus ją 600 ml (323) K [(50) °C] temperatūros CO₂ tirpalo etanolyje (15.4), pašalinamos riebalų rūgštys, susidariusios iš muilo. Praplovos išpilamos. Likęs kolonėlėje etanolis išplaunamas 200 ml dejonizuoto vandens. Tada 500 ml amonio hidrokarbonato tirpalo izopropanolio ir vandens mišinyje (15.5) iš kolonėlės išplaunamos anijoninės, bet ne aktyviosios paviršiaus medžiagos. Praplovos taip pat pašalinamos. Kolonėlėje likusi MBAS išplaunama 600 ml amonio hidrokarbonato tirpalo izopropanolio ir vandens mišinyje (15.6). Gautas tirpalas garinamas ant verdančio vandens vonelės (15.14) iki sausos medžiagos, kurią sudaro MBAS amonio druska. Ją ištirpinus žinomame dejonizuoto vandens (15.1) kiekyje, 3 skyriuje aprašytu būdu tirpale nustatoma MBAS koncentracija. Toliau šis tirpalas naudojamas tiriamos anijoninės APM biologiniam skilimui nustatyti. Jis turi būti laikomas žemesnėje kaip (273) K [(5) °C] temperatūroje.

16.6. Jonitinių dervų regeneravimas.

Panaudotas katijonitas išmetamas. Anijonitas regeneruojamas, praplaunant jį izopropanolio ir vandens mišiniu (15.3).

III. ANIJONINIŲ AKTYVIŲJŲ PAVIRŠIAUS MEDŽIAGŲ NUSTATYMAS BIOLOGINIO SKILIMO BANDYME

17. Metodo esmė. Metodas pagrįstas tuo, kad katijoninis dažiklis, šiuo atveju metileno mėlynasis, su anijoninėmis aktyviosiomis paviršiaus medžiagomis sudaro mėlynos spalvos druskas, kurios atskiriamos ekstrahuojant chloroformu. Kad būtų išvengta trukdymų, pradžioje ekstrahuojamas šarminis tirpalas. Po to ekstraktas sumaišomas su rūgščiu metileno mėlynojo tirpalu. Atskirto organinio sluoksnio optinis tankis matuojamas fotometriškai, kai didžiausios absorbcijos bangos ilgis lygus 650 nm.

18. Reagentai ir įrenginiai:

18.1. Buferinis pH 10 tirpalas.

24 g analiziškai gryno natrio hidrokarbonato (NaHCO₃) ir 27 g analiziškai gryno bevandenio natrio karbonato (Na₂CO₃) ištirpinama dejonizuotame vandenyje ir praskiedžiama iki 1000 ml.

18.2. Neutralusis metileno mėlynojo tirpalas.

0,35 g analiziškai gryno metileno mėlynojo ištirpinama dejonizuotame vandenyje ir praskiedžiama iki 1000 ml. Tirpalas ruošiamas bent 24 valandas prieš naudojimą. Kontroliniu bandymu gauto chloroforminio sluoksnio optinis tankis pagal grynąjį chloroformą, matuojant 1 cm storio kiuvetėje, kai bangos ilgis 650 nm, neturi viršyti 0,015.

18.3. Rūgštusis metileno mėlynojo tirpalas.

0,35 g analiziškai gryno metileno mėlynojo ištirpinama 500 ml dejonizuoto vandens ir sumaišoma su 6,5 ml H₂SO₄ (d = 1,84 g/ml). Dejonizuotu vandeniu praskiedžiama iki 1000 ml. Tirpalas ruošiamas bent 24 valandas prieš naudojimą. Kontroliniu bandymu gauto chloroforminio sluoksnio optinis tankis, matuojant pagal grynąjį chloroformą 1 cm storio kiuvetėje, kai bangos ilgis 650 nm, neturi viršyti 0,015.

18.4. Chloroformas (trichlormetanas), analiziškai grynas, ką tik nudistiliuotas.

18.5. Dodecilbensensulfoninės rūgšties metiloesteris.

18.6. Kalio hidroksido tirpalas etanolyje, KOH, 0,1 mol/l.

18.7. Absoliutusias etanolis, C₂H₅OH.

18.8. Sieros rūgštis, H₂SO₄, 0,5 mol/l.

18.9. Fenolftaleino tirpalas:

1 g fenolftaleino ištirpinama 50 ml etanolio ir nuolat maišant įpilama 50 ml dejonizuoto vandens. Visos susidariusios nuosėdos nufiltruojamos.

18.10. Druskos rūgšties tirpalas metanolyje: 250 ml analiziškai grynos koncentruotos druskos rūgšties sumaišoma su 750 ml metanolio.

18.11. 250 ml talpos dalijamasis piltuvas.

18.12. 50 ml talpos matavimo kolba.

18.13. 500 ml talpos matavimo kolba.

18.14. 1000 ml talpos matavimo kolba.

18.15. 250 ml talpos apvaliadugnė kolba su kūgine šlifluota įmova ir grįžtamuoju kondensatoriumi. Virimui palengvinti į kolbą dedama stiklo granulių.

18.16. pH metras.

18.17. Fotometras, skirtas matuoti, kai bangos ilgis 650 nm, su 1 ir 5 cm storio kiuvetėmis.

18.18. Kokybiškas filtravimo popierius.

18.19. Dejonizuotas vanduo.

19. Bandymas.

Bandiniai analizei negali būti imami per putų sluoksnį. Analizei naudojama aparatūra kruopščiai išplaunama vandeniu, paskui gerai perskalaujama druskos rūgšties tirpalu metanolyje (18.10) ir prieš naudojimą dar skalaujama dejonizuotu vandeniu.

Žinomo tūrio bandinys, jei reikalinga, neutralizuojamas ir supilamas į 250 ml talpos dalijamąjį piltuvą (18.11). Bandinyje turi būti 20-150 µg MBAS. Mažos MBAS koncentracijos bandinio imama daugiau, tačiau jo tūris negali viršyti 100 ml. Kai bandinio imama mažiau, jis praskiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki 100 ml. Į piltuvą su bandiniu įpilama 10 ml buferinio tirpalo (18.1), 5 ml neutraliojo metileno mėlynojo tirpalo ir 15 ml chloroformo (18.4). Mišinys tolygiai ir nesmarkiai plakamas vieną minutę. Mišiniui išsisluoksniavus, chloroforminis sluoksnis išleidžiamas į kitą dalijamąjį piltuvą, kuriame yra 110 ml dejonizuoto vandens ir 5 ml rūgščiojo metileno mėlynojo tirpalo (18.3). Chloroforminis sluoksnis pro išplautą alkoholiu ir suvilgytą chloroforme higroskopinės vatos filtrą supilamas į matavimo kolbą (18.12).

Ekstrahavimas šarminėje ir rūgštinėje terpėje atliekamas tris kartus. Antrą ir trečią kartą ekstrahuojant chloroformo imama po 10 ml. Supilti kartu ekstraktai filtruojami pro tą patį vatos filtrą ir jam praplauti naudojamu chloroformu 50 ml matavimo kolboje praskiedžiami iki žymės. Chloroforminio tirpalo optinis tankis matuojamas fotometru 1 arba 5 cm storio kiuvetėse, kai bangos ilgis 650 nm. Palyginimui naudojamas grynas chloroformas. Etaloninių tirpalų optiniai tankiai nustatomi tuo pačiu būdu.

20. Kalibracinė kreivė.

Iš etaloninės medžiagos – dodecilbenzensulfoninės rūgšties metilesterio (tetrapropileno tipo, M = 340), esterį hidrolizavus iki kalio druskos, ruošiamas etaloninis tirpalas. MBAS kiekis perskaičiuojamas į natrio dodecilbenzensulfonatą (M = 348).

Apvaliadugnėje kolboje 0,1 mg tikslumu pasveriami 400-450 mg dodecilbenzensulfoninės rūgšties metilesterio (18.5) ir įpilama 50 ml kalio hidroksido tirpalo etanolyje (18.6). Tolygiam virimui įberiamos kelios stiklo granulės. Prijungus grįžtamąjį kondensatorių, virinama vieną valandą. Atvėsus, kondensatorius ir šlifluota įmova praplaunami apie 30 ml etanolio. Praplovos supilamos į tą pačią kolbą. Po to tirpalas titruojamas sieros rūgštimi (18.8), kol išnyksta fenolftaleino spalva. Šis tirpalas supilamas į 1000 ml matavimo kolbą (18.14), praskiedžiamas dejonizuotu vandeniu iki žymės ir sumaišomas.

Dalis šio APM tirpalo praskiedžiama dar kartą. Tam 25 ml tirpalo 500 ml matavimo kolboje (18.13) praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki žymės ir sumaišoma.

$$E \times 1,023$$

Šiame etaloniniame tirpale yra ————— mg MBAS/ml,

2000

čia E yra pasvertos etaloninės medžiagos masė miligramais.

Kalibracinei kreivei sudaryti į 100 ml matavimo kolbas įpilama atitinkamai 1, 2, 4, 6 ir 8 ml etaloninio tirpalo ir dejonizuotu vandeniu praskiedžiama iki žymės. Toliau pagal 3.3 aprašytą procedūrą nustatomas iš šių tirpalų išekstrahuoto MBAS optinis tankis. Sudaroma kalibracinė kreivė.

21. Rezultatų apskaičiavimas.

Anijoninės aktyviosios paviršiaus medžiagos (MBAS) kiekis bandinyje nustatomas pagal sudarytą kalibracinę kreivę (20.4). Jos koncentracija apskaičiuojama pagal formulę:

$$\frac{\text{mg MBAS} \times 1000}{V} = \text{MBAS mg/l,}$$

čia V = bandinio tūris mililitrais.

Rezultatai išreiškiami natrio dodecilbenzensulfonatu (M = 348).

22. Rezultatų pateikimas.

Rezultatai pateikiami 0,1 mg/l MBAS tikslumu.

IV. NEJONINIŲ AKTYVIŲJŲ PAVIRŠIAUS MEDŽIAGŲ NUSTATYMAS BIOLOGINIO SKILIMO BANDYME

23. Metodo esmė.

Aktyviosios paviršiaus medžiagos sukonzentruojamos ir išskiriamos dujinės ekstrakcijos būdu. Pradiniame bandinyje nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų turi būti nuo 250 iki 800 µg.

Išekstrahuotos aktyviosios paviršiaus medžiagos tirpinamos etilacetate, garinamos iki sausos medžiagos ir vėliau nusodinamos iš vandeninio tirpalo, panaudojus modifikuotą Dragendorfo reagentą ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 +$ ledinė acto rūgštis). Gautos nuosėdos filtruojamos, plaunamos ledine acto rūgštimi ir tirpinamos amonio tartrato tirpale. Tirpale esantis bismutas potenciometriškai titruojamas pirolidinditiokarbamato tirpalu (palaikant terpės pH 4–5), naudojant šviesios platinos indikatorinį elektrodą ir kalomelio arba sidabro – sidabro chlorido etaloninį elektrodą.

Šis metodas taikomas nejoninėms aktyviosioms paviršiaus medžiagoms, turinčioms nuo 6 iki 30 alkileno oksido grupių.

Gauti titravimo rezultatai dauginami iš empirinio koeficiento 54, kad būtų galima juos prilyginti etaloninei nejoninei APM – nonilfenolui su 10 molių etilenoksido (NP 10).

24. Reagentai ir įrenginiai.

Reagentai turi būti paruošti dejonizuotame vandenyje:

24.1. Švarus, ką tik distiliuotas etilacetatas.

24.2. Natrio hidrokarbonatas (NaHCO_3), analiziškai grynas.

24.3. Praskiesta druskos rūgštis (20 ml koncentruotos HCl praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml).

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

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

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

24.6.1. tirpalo A paruošimas.

1,7 g bismuto nitrato ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), analiziškai gryno, ištirpinama 20 ml ledinės acto rūgšties ir pripilama vandens iki 100 ml. Po to 65 g kalio jodido, analiziškai gryno, ištirpinama 200 ml dejonizuoto vandens. Abu paruošti tirpalai sumaišomi 1000 ml talpos matavimo kolboje, pripilama 200 ml ledinės acto rūgšties (4.2.7) ir dejonizuoto vandens iki 1000 ml;

24.6.2. tirpalo B paruošimas.

290 g bario chlorido ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), analiziškai gyno, ištirpinama 1000 ml dejonizuoto vandens.

24.7. 99-100 % koncentracijos ledinė acto rūgštis (mažesnės koncentracijos rūgštis netinka).

24.8. Amonio tartrato tirpalas: 12,4 g tartrato rūgšties, analiziškai gynos, sumaišoma su 12,4 ml amoniako tirpalo ($d = 0,910 \text{ g/ml}$), analiziškai gyno, ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml (arba naudojamas ekvivalentiškas amonio tartrato, analiziškai gyno, kiekis).

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

24.10. Standartinis acetatinis buferis: cheminėje stiklinėje 40 g kieto natrio hidroksido, analiziškai gyno, ištirpinama 500 ml dejonizuoto vandens. Tirpalui atvėsus, pridedama 120 ml ledinės acto rūgšties (24.7). Gautas tirpalas gerai išmaišomas, atvėsinaamas ir perpilamas į 1000 ml talpos matavimo kolbą. Praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml.

24.11. Pirolidinditiokarbamato tirpalo (vadinamo „karbato tirpalu“) paruošimas: 103 mg natrio pirolidinditiokarbamato ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ištirpinama 500 ml dejonizuoto vandens, pripilama 10 ml n-pentilo alkoholio, analiziškai gyno, ir 0,5 g NaHCO_3 , analiziškai gyno, ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml.

24.12. Vario sulfato tirpalo paruošimas (naudojamas 24.11 nurodyto tirpalo kalibravimui).

Pamatinio tirpalo ruošimas: 1,249 g vario sulfato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), analiziškai gyno, sumaišoma su 50 ml 0,5 M sieros rūgšties ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml. (Dūlėjimo paveiktų kristalų nenaudoti.). Darbo tirpalo ruošimas. 50 ml pamatinio tirpalo sumaišoma su 10 ml 0,5 M sieros rūgšties ir praskiedžiama dejonizuotu vandeniu iki 1000 ml.

24.13. Natrio chloridas, analiziškai gynas.

24.14. Dujinio ekstrahavimo aparatas (žr. 3 paveikslą). Akyto disko skersmuo turi būti toks pat kaip ir vidinis cilindro skersmuo.

24.15. Dalijamasis 250 ml talpos piltuvas.

24.16. Magnetinė maišyklė su 25–30 mm dydžio magnetu.

24.17. Porcelianinis tiglis (G4 tipo), vidinio pagrindo skersmuo 25 mm.

24.18. Apskritas 27 mm skersmens stiklo pluošto filtras, akytumas 0,5–1,5 μm .

24.19. Dvi 500 ml ir 250 ml talpos filtravimo kolbos su laikikliais, turinčiais gumines tarpines.

24.20. Užrašantis potenciometras su platinos indikatoriniu elektrodu ir kalomelio ar sidabro – sidabro chlorido etaloniniu elektrodu ir automatine 20–25 ml titravimo biurete arba analogiška neautomatine įranga.

25. Bandymo eiga:

25.1. Aktyviųjų paviršiaus medžiagų sukonzentravimas ir atskyrimas.

Tiriamosios medžiagos vandeninis tirpalas filtruojamas pro kokybišką filtravimo popierių. Pirmieji 100 ml filtrato išpilami. Žinomas nufiltruoto bandinio kiekis supilamas į etilacetatu (24.1) praplautą dujinio ekstrahavimo aparatą (24.14). Bandinyje turėtų būti nuo 250 iki 800 μg nejoninių aktyviųjų paviršiaus medžiagų. Medžiagų atskyrimo procesui pagerinti pridedama 100 g natrio chlorido (24.13) ir 5 g natrio hidrokarbonato (24.2). Jei bandinio tūris didesnis kaip 500 ml, nurodytos druskos suberiamos į aparatą ir ištirpinamos bandinyje, praleidžiant pro jį azotą arba orą. Kai bandinio kiekis mažesnis, druskos ištirpinamos 400 ml dejonizuoto vandens ir supilamos į ekstrahavimo aparatą. Po to į aparate esantį tirpalą iki viršutinės prietaiso žymos pripilama dejonizuoto vandens. Galiausiai ant viršaus atsargiai dar užpilama 100 ml etilacetato (24.1). Du trečdaliai aparato plovimo indo tūrio, esančio dujų (azoto arba oro) srauto kelyje, užpildoma etilacetatu (24.1). Pro aparatą 50-60 l/val. greičiu leidžiamos dujos. Rekomenduojama turėti dujų greičio matuoklį. Dujų srauto greitis nuo pat pradžių turi būti didinamas palaipsniui ir sureguliuotas taip, kad skiriamajame dviejų fazių (etilacetato ir tirpalo) sąlyčio paviršiuje maišymasis būtų minimalus. Po 5 min dujų praleidimas nutraukiamas.

Jei šio proceso metu etilacetato fazės tūris sumažėja daugiau kaip 20 % (ištirpo vandenyje), dujos turi būti praleidžiamos pakartotinai, ypač didelį dėmesį skiriant dujų tekėjimo greičiui.

Etilacetato fazė perpilama į dalijamąjį piltuvą (24.15). Nusistojęs vandeninis tirpalas (jo būna keli mililitrai) grąžinamas į aparatą. Etilacetato fazė filtruojama pro sausą kokybišką popieriaus filtrą. Filtratas surenkamas 250 ml talpos cheminėje stiklinėje.

Į aparatą pripilama dar 100 ml etilacetato ir vėl 5 min leidžiamas pro jį oras arba azotas. Po to etilacetato fazė perpilama į tą patį dalijamąjį piltuvą, vandeninė fazė atskiriama, o etilacetatas pro tą patį filtrą nufiltruojamas. Filtratas sumaišomas su pirmuoju. Čia taip pat supilamos praplovos, gautos 20 ml etilacetato praplovus dalijamąjį piltuvą ir filtrą.

Etilacetatinis ekstraktas išgarinamas vandens vonelėje (2.2.14) iki sausos medžiagos. Garavimui pagreitinoti virš tirpalo nestipriai pučiamas oras.

25.2. Nusodinimas ir filtravimas.

Sausa medžiaga, gauta pagal 25.1, ištirpinama 5 ml metanolio (24.4). Pridedama 40 ml dejonizuoto vandens ir 0,5 ml praskiestos druskos rūgšties (24.3). Viskas sumaišoma magnetine maišykle (24.16). Į šį tirpalą, maišant toliau, iš matavimo cilindro įpilama 30 ml nusodinimo agento (24.6). Susidarant nuosėdoms, maišoma 10 min, po to mišinys paliekamas stovėti ne mažiau kaip 5 min. Po to jis nufiltruojamas pro Gučo tigli (24.17), kurio viduje yra stiklo pluošto filtro pertvara. Pirmą sykį filtras praplaunamas 2 ml ledinės acto rūgšties (24.7). Po to 40–50 ml ledinės acto rūgšties gerai išplaunama cheminė stiklinė, magnetas ir tiglio. Prilipusias prie stiklinės ir filtro sienelių nuosėdas nebūtina stengtis nuplauti, nes jos toje pačioje stiklinėje ištirps, kai čia bus supiltas tirpalas prieš titravimą.

25.3. Nuosėdų tirpinimas.

Nuosėdos, esančios ant filtro, ištirpinamos trimis porcijomis po 10 ml karšto apie (353) K [(80) °C] temperatūros amonio tartrato tirpalu (24.8). Kiekvieną kartą prieš nusiurbiant, tirpalo porcija turi kelias minutes pabūti filtre. Visas nufiltruotas tirpalas supilamas į cheminę stiklinę, kurioje buvo vykdomas nusodinimas. Stiklinės sienelės praskalaujamos 20 ml karšto tartrato tirpalo, kad būtų ištirpintos prilipusios ant sienelių nuosėdos. Galiausiai 150–200 ml dejonizuoto vandens gerai išplaunamas filtravimo tiglio, sujungimai ir kolba. Praplovos supilamos į esantį cheminėje stiklinėje tirpalą.

25.4. Titravimas.

Cheminėje stiklinėje esantis tirpalas maišomas magnetine maišykle (24.16), pridedami keli lašai bromkrezolio purpurinio indikatoriaus (24.5) ir pilamas praskiestas amoniako tirpalas (24.9), kol pasirodys violetinė spalva (nuo naudotos praplovimui acto rūgšties tirpalo reakcija bus silpnai rūgštinė).

Po to pripilama 10 ml standartinio acetatinio buferio (24.10) ir, įmerkus į tirpalą elektrodus, potenciometriškai titruojama „karbato tirpalu“ (24.11). Biuretės galiukas turi būti įmerktas į tirpalą. Titruojama ne didesniu kaip 2 ml/min greičiu.

Titravimo pabaigos taškas yra dviejų koordinačių ir tangentinės potenciometrinės kreivės susikirtime. Kartais pastebimas tangentinės potenciometrinės kreivės išsilyginimas. Tai pašalinama gerai nušveitus platininį elektrodą švitrinio popieriumi.

25.5. Kontrolinis bandymas ir titravimas.

Tuo pat metu pagal 25.2 aprašytą procedūrą atliekamas kontrolinis bandymas naudojant 5 ml metanolio ir 40 ml dejonizuoto vandens. Kontrolinio titravimo rezultatas turi būti mažesnis kaip 1 ml. Priešingu atveju reikia patikrinti naudojamų reagentų (24.3, 24.7, 24.8, 24.9 ir 24.10) švarumą ir ypač juose esančių sunkiųjų metalų kiekį.

25.6. „Karbato tirpalo“ koeficiento nustatymas.

Šis koeficientas nustatomas kiekvieną bandymo dieną. Tam tikslui 10 ml vario sulfato tirpalas (24.12), praskiedus 100 ml dejonizuoto vandens ir pridėjus 10 ml standartinio buferio (24.10), titruojamas „karbato tirpalu“. Koeficientas F apskaičiuojamas pagal formulę:

$$F = \frac{10}{a},$$

čia a yra sunaudoto „karbato tirpalo“ kiekis, ml.

Visi titravimo metu gauti rezultatai dauginami iš šio koeficiento.

26. Rezultatų apskaičiavimas.

Kiekviena nejoninė APM turi savo daugiklį, kuris priklauso nuo tos medžiagos sudėties, o ypač nuo alkenų oksidų grandinės ilgio. Nejoninių APM koncentracija išreiškiama per santykį su standartine medžiaga – nonilfenolu su 10 etilenoksido grupių (NP 10), kurio daugiklis lygus 0,054. Įvedus šį daugiklį, bandinyje esančios aktyviosios paviršiaus medžiagos kiekis išreiškiamas NP 10 ekvivalentu mg. Tai apskaičiuojama pagal formulę:

$$(B-C) \times F \times 0,054 = \text{nejoninės APM, išreikštos NP 10 ekvivalentu mg,}$$

čia B – „karbato tirpalo“, sunaudoto bandinio titravimui, tūris, ml,

C – „karbato tirpalo“, sunaudoto kontroliniam titravimui, tūris, ml,

F – „karbato tirpalo“ koeficientas.

27. Rezultatų išraiška. Rezultatai 0,1 tikslumu išreiškiami NP 10 mg/l.

28. Katijoninių APM atskyrimas. Katijoninės APM biologinio skilimo bandyme elgiasi analogiškai anijoninėms APM. Todėl jei jų tiriamajame produkte yra, jas būtina pašalinti. Iš analizuojamo produkto 2 skyriuje aprašytu būdu, išskyrus APM, iš jų tenka pašalinti trukdančias katijonines APM. Išskirta iš bandinio (25.15) etilacetato fazė išgarinus iki sausos medžiagos. Pastaroji ištirpinama maždaug 20 ml metanolio. Šis tirpalas praleidžiamas pro 10 ml talpos jonitinę kolonėlę, užpildytą 10 ml 50–100 mešų katijonitų (II-Form). Tirpalo pratekėjimo greitis nustatomas toks, kad skystis tankiai lašėtų. Papildomai dar praplaunama 50-60 ml metanolio. Jei turime aukštesnio laipsnio etoksilintas katijonines APM (EO-grandis >25 EO/MOL), naudojamas metanolis: metilenchlorido 80:2 v/v mišinys. Metanolio tirpalas garinamas vandens vonelėje iki sausos medžiagos, kuri 25.2 ir tolesniuose p. aprašytu būdu toliau tirinama. Katijonitinė derva prieš naudojant yra regeneruojama 10% druskos rūgšties tirpalu metanolyje. Vėliau derva plaunama metanoliu, kol praplovos su metiloranžu nerodo rūgšties reakcijos. Regeneruota derva laikoma metanolyje.

Papildyta priedu:

Nr. [364](#), 2001-12-05, Žin., 2001, Nr. 104-3733 (2001-12-12), i. k. 1012020ISAK00000364

Pakeitimai:

1.

Lietuvos Respublikos ūkio ministerija, Įsakymas

Nr. [364](#), 2001-12-05, Žin., 2001, Nr. 104-3733 (2001-12-12), i. k. 1012020ISAK00000364

Dėl Lietuvos Respublikos ūkio ministro 1999 m. gruodžio 27 d. įsakymo Nr. 430 "Dėl Ploviklių techninio reglamento" dalinio pakeitimo