

Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie vom 22. April 1987 über die Abbaubarkeit bestimmter Waschmittelinhaltsstoffe und über die Bestimmung des Phosphatgehaltes
StF: BGBl. Nr. 239/1987

Änderung

idF:

BGBl. Nr. 639/1989

Präambel/Promulgationsklausel

Auf Grund des § 3 sowie des § 4 Abs. 4 des Waschmittelgesetzes, BGBl. Nr. 300/1984, wird im Einvernehmen mit dem Bundesminister für Gesundheit und öffentlicher Dienst, dem Bundesminister für wirtschaftliche Angelegenheiten sowie dem Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft verordnet:

(Anm.: Aus technischen Gründen wurden einige Formeln adaptiert;

bezüglich des Originaltextes wird auf die gedruckte Form des BGBl verwiesen!)

Beachte

Zum Inkrafttredatum: vgl. § 5 Abs. 2, BGBl. Nr. 239/1987

idF BGBl. Nr. 639/1989

Text

Primärabbaubarkeit grenzflächenaktiver Stoffe

§ 1. (1) Die Primärabbaubarkeit nichtionischer und anionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Waschmitteln auf biologischem Weg muß durchschnittlich 90 vH betragen. Diese Anforderung gilt als eingehalten, wenn eine einmalige Prüfung unter Anwendung der gemäß Abs. 2 vorgeschriebenen Prüfmethode mindestens den Wert 80 vH ergibt.

(2) Die Bestimmung der Primärabbaubarkeit ist nach den Prüfmethode gemäß den Anlagen 1 und 2 durchzuführen.

Bestimmung des Phosphatgehaltes

§ 2. (1) Die Bestimmung des Phosphatgehaltes ist nach dem Verfahren gemäß Anlage 3 oder nach einem dem Stand der Technik entsprechenden anderen Verfahren, das gleichwertige Ergebnisse erbringt, durchzuführen.

(2) Ergeben sich aus Anlaß der Überprüfung eines Waschmittels auf dessen Phosphatgehalt Bedenken gegen die Richtigkeit der Ergebnisse eines Verfahrens gemäß Abs. 1 oder kann der Phosphatgehalt durch ein derartiges Verfahren nicht eindeutig bestimmt werden, so ist als für die Bestimmung des Phosphatgehaltes maßgebliche Schiedsmethode das Verfahren gemäß der ÖNORM ISO 4313, ausgegeben vom Österreichischen Normungsinstitut am 1. April 1986 (gravimetrische Bestimmung als Chinolin-Molybdatophosphat), verbindlich anzuwenden.

Schüttdichte

§ 3. Die Bestimmung der Schüttdichte an pulverförmigen oder granulierten Waschmitteln ist nach dem Verfahren gemäß der ÖNORM ISO 697, ausgegeben vom Österreichischen Normungsinstitut am 1. November 1986, oder nach einem anderen Verfahren, das gleichwertige Ergebnisse erbringt, vorzunehmen. Probenteilung

§ 4. Die Probenteilung ist gemäß der ÖNORM ISO 607, ausgegeben vom Österreichischen Normungsinstitut am 1. April 1986, oder nach einem anderen Verfahren vorzunehmen, bei dem gewährleistet ist, daß die anteilmäßige Zusammensetzung der einzelnen Waschmittelbestandteile keine das Analyseergebnis beeinflussende Änderung erfährt.
Inkrafttreten

§ 5. (1) Diese Verordnung tritt, sofern Abs. 2 nicht anderes bestimmt, mit 1. Juli 1987 in Kraft.

(2) Der § 1 tritt hinsichtlich derjenigen nichtionogenen grenzflächenaktiven Stoffe, die

1.
als schwachschäumende Additionsprodukte von Alkenoxiden mit Substanzen wie Alkoholen, Alkylphenolen, Glykolen, Polyolen, Fettsäuren, Amiden oder Aminen in Reinigungsmitteln für die gewerbliche maschinelle Geschirrspülung verwendet werden,

2.
als alkaliresistente endständig blockierte Alkyl- und Alkylarylpolyglykolether oder für die unter Z 1 genannten Arten von Substanzen in Reinigungsmitteln für die Lebensmittel- und Getränkeindustrie und für die metallverarbeitende Industrie verwendet werden,

mit 1. Jänner 1992 in Kraft.

Anlage 1

< zu Â§ 1 Abs. 2

BESTIMMUNG DER BIOLOGISCHEN ABBAUBARKEIT NICHTIONISCHER

GRENZFLÄCHENAKTIVER SUBSTANZEN

Referenzmethode (Bestätigungstest)

KAPITEL 1

1.1. Begriffsbestimmung

Nichtionische grenzflächenaktive Substanzen (Tenside) im
Sinne dieser Richtlinie sind Verbindungen, die nach

Durchgang durch einen Kationen- und Anionenaustauscher nach der in Kapitel 3 beschriebenen Analysenvorschrift als bismutaktive Substanz (BiAS) bestimmt werden.

1.2. Erforderliche Ausrüstung

Die Messung erfolgt unter Verwendung einer Belebtschlammanlage, die in Abbildung 1 schematisch und in Abbildung 2 ausführlicher dargestellt ist.

Die Ausrüstung besteht aus einem Vorratsgefäß A für synthetisches Abwasser, einer Dosierpumpe B, einem Belüftungsgefäß C, einem Absetzgefäß D, einer Druckluftpumpe (Mammutpumpe) E für den Belebtschlammrücklauf und einem Sammelgefäß F für das ablaufende behandelte Abwasser.

Die Gefäße A und F müssen aus Glas oder geeignetem Kunststoff bestehen und mindestens 24 Liter fassen. Die Pumpe B muß einen gleichmäßigen Zufluß des synthetischen Abwassers zum Belüftungsgefäß gewährleisten; im normalen Betrieb muß dieses Gefäß 3 Liter Abwasser fassen können. Im Gefäß C ist in der Spitze des konisch geformten Gefäßbodens eine Glasfilterfritte G zur Belüftung aufgebracht. Die durch die Fritte eingeblasene Luft muß mit einem Mengenmesser H gemessen werden.

1.3. Synthetisches Abwasser

Zur Durchführung des Tests ist ein synthetisches Abwasser zu verwenden. Hierzu werden pro Liter Trinkwasser gelöst:

160 mg Pepton,

110 mg Fleischextrakt,

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

7 mg Natriumchlorid NaCl,

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

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

28 mg Dikaliumhydrogenphosphat K_2HPO_4

und 10 ± 1 mg BiAS.

Die BiAS wird aus dem zu prüfenden Produkt mittels der in Kapitel 2 angegebenen Methode extrahiert. Das synthetische Abwasser wird täglich frisch hergestellt.

1.4. Herstellung der Proben

1.4.1. Reine grenzflächenaktive Substanzen können ohne

Vorbehandlung getestet werden. Zur Herstellung des synthetischen Abwassers (1.3) muß der Gehalt an BiAS bestimmt werden.

1.4.2. Bei konfektionierten Wasch- und Reinigungsmitteln wird der

Gehalt an BiAS, MBAS und Seife ermittelt. Es wird eine alkoholische Extraktion und dann eine Abtrennung der BiAS durchgeführt (siehe Kapitel 2). Der Gehalt des Extrakts an BiAS muß zur Herstellung des synthetischen Abwassers bekannt sein.

1.5. Betrieb der Prüfeinrichtung

Zu Beginn des Tests werden das Belüftungsgefäß C sowie das Absetzgefäß D mit synthetischem Abwasser gefüllt. Das Absetzgefäß D wird in der Höhe so fixiert, daß das Belüftungsgefäß C 3 l aufnimmt. Die Impfung erfolgt mit 3 ml eines Kläranlagenablaufs guter Qualität, der frisch dem Ablauf einer biologischen Kläranlage für vorwiegend häusliches Abwasser entnommen wird. Die Ablaufprobe muß von der Entnahme bis zur Verwendung aerob gehalten werden. Dann

sind die Luftzufuhr G, die Druckluftpumpe E und die Dosierpumpe B einzuschalten. Der Zulauf des synthetischen Abwassers in das Belüftungsgefäß C muß 1 Liter je Stunde betragen, was einer durchschnittlichen Aufenthaltszeit von 3 Stunden entspricht.

Die Luftzufuhr ist so einzustellen, daß der Inhalt des Belüftungsgefäßes C ständig in Suspension verbleibt und ein Mindestgehalt an gelöstem Sauerstoff von 2 mg/l aufrechterhalten wird. Schaumbildung ist durch geeignete Mittel zu verhindern. Jedoch dürfen keine Entschäumer verwendet werden, die eine hemmende Wirkung auf den Belebtschlamm ausüben oder BiAS enthalten. Die Pumpe E muß so eingestellt sein, daß stets ein gleichmäßiger Rücklauf von Belebtschlamm aus dem Absetzgefäß D zum Belüftungsgefäß C erfolgt. Der im oberen Teil des Belüftungsgefäßes C, am Boden des Absetzgefäßes D oder in der Rücklaufleitung sich ansammelnde Schlamm muß mindestens einmal täglich durch Bürsten oder durch andere geeignete Mittel in den Umlauf zurückgebracht werden. Wenn der Schlamm sich nicht absetzt, kann sein Absetz- und Eindickverhalten durch gegebenenfalls wiederholte Zugabe von je 2 ml einer 5%igen Eisen(III)chloridlösung verbessert werden.

Das aus dem Absetzgefäß D abfließende Wasser wird in dem Sammelgefäß F während 24 Stunden aufgefangen; nach Ablauf dieser Zeit wird nach gründlichem Durchmischen die Probe entnommen. Anschließend ist das Sammelgefäß F sorgfältig zu reinigen.

1.6. Überwachung der Meßanordnung

Der Gehalt des synthetischen Abwassers an BiAS (in mg/l)

wird unmittelbar vor dem Gebrauch bestimmt.

Der Gehalt an BiAS (in mg/l) des im Sammelgefäß F während

24 Stunden aufgefangenen Ablaufs wird analytisch nach

derselben Methode unmittelbar nach der Probenahme bestimmt;

ist dies nicht möglich, muß die Probe konserviert werden

(vorzugsweise durch Einfrieren). Die Konzentration ist auf

0,1 mg/l BiAS genau zu bestimmen.

Zur Überwachung des einwandfreien Betriebs der Meßanordnung

wird zweimal wöchentlich der chemische Sauerstoffbedarf

(CSB) oder der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) des

glasfasergefilterten Abwassers im Sammelgefäß F und des

gefilterten synthetischen Abwassers im Vorratsgefäß A

gemessen.

Nach Erreichen eines pro Tag nahezu gleichbleibenden

biologischen Abbaus der BiAS, d. h. nach Ende der

Einarbeitungszeit gemäß Abbildung 3, sollte die

Verringerung des CSB oder DOC weitgehend stetig verlaufen.

Die Belebtschlammkonzentration in g/l im Belüftungsgefäß

ist zweimal wöchentlich zu ermitteln. Ist sie größer als

2,5 g/l, so ist der Überschuß an Belebtschlamm zu

entfernen.

Der Abbaubarkeitstest ist bei annähernd gleichbleibender

Raumtemperatur im Bereich zwischen 292 K und 297 K (19 bis

24 Grad C) durchzuführen.

1.7. Berechnung der biologischen Abbaubarkeit

Der biologische Abbau der BiAS in Prozenten ist möglich aus

dem Gehalt an BiAS in mg/l des synthetischen Abwassers und des im Sammelgefäß gesammelten Ablaufs zu errechnen. Die errechneten Abbauwerte werden entsprechend Abbildung 3 graphisch dargestellt.

Für die Errechnung der biologischen Abbauwerte der BiAS ist das arithmetische Mittel aus den Abbauwerten in Prozenten zu bilden, die nach dem Ende der Einarbeitungszeit an 21 aufeinanderfolgenden Tagen bei gleichbleibendem Abbau in störungsfreiem Betrieb ermittelt wurden. In keinem Fall soll die Einarbeitungszeit länger als 6 Wochen dauern. Die möglichen biologischen Abbauwerte werden bis auf 0,1% genau berechnet; das Endergebnis ist jedoch auf ganze Zahlen auf- bzw. abzurunden.

In manchen Fällen kann die Häufigkeit der Bestimmungen beschränkt werden, jedoch sind zur Ermittlung des Mittelwerts die Ergebnisse von wenigstens 14 Tagesprobenahmen zugrunde zu legen, die auf den auf die Einarbeitungszeit folgenden Zeitraum von 21 Tagen zu verteilen sind.

KAPITEL 2

VORBEHANDLUNG DES ANALYSENATERIALS

2.1. Vorbemerkungen

2.1.1. Behandlung der Proben

In bezug auf die Behandlung von nichtionischen grenzflächenaktiven Stoffen und von Wasch- und Reinigungsmitteln zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit durch den Bestätigungstest ist wie folgt zu verfahren:

Produkte ! Behandlung

!

Nichtionische Tenside ! Keine

!

Wasch- und ! Alkoholische Extraktionen mit

Reinigungsmittel ! anschließender Isolierung der

! nichtionischen Tenside durch

! Ionenaustauscher

!

Zweck der Extraktion ist die Entfernung unlöslicher und anorganischer Bestandteile des kommerziellen Produkts, die den Test der biologischen Abbaubarkeit stören könnten.

2.1.2. Ionenaustauscherverfahren

Zur korrekten Durchführung des Tests der biologischen Abbaubarkeit ist die Isolierung und Abtrennung der nichtionischen Tenside von Seife, anionischen und kationischen Tensiden erforderlich.

Dieses Ergebnis wird durch ein Ionenaustauscherverfahren mittels eines makroporösen Austauscherharzes und geeigneter Elutionsmittel für fraktionelle Elution erzielt. Auf diese Weise werden Seife, anionische und nichtionische Tenside in einem einzigen Arbeitsgang isoliert.

2.1.3. Analytische Kontrolle

Die Konzentration an anionischen und nichtionischen Tensiden in dem Wasch- und Reinigungsmittel wird nach

Homogenisieren nach den MBAS- und BiAS-Analysenverfahren bestimmt. Der Seifengehalt wird mittels einer geeigneten Analysenmethode bestimmt.

Diese Analyse des Produkts ist zur Berechnung der Mengen erforderlich, die zur Herstellung der Fraktionen für den Test der biologischen Abbaubarkeit erforderlich sind.

Eine quantitative Extraktion ist nicht erforderlich; doch sollten mindestens 80% der nichtionischen Tenside extrahiert werden. In der Regel werden 90% und mehr erhalten.

2.2. Prinzip

Aus der homogenen Probe (Pulver, Pasten und vorher getrocknete Flüssigkeiten) wird ein Ethanolextrakt gewonnen, der die Tenside, die Seife und andere alkohollösliche Bestandteile der Wasch- und Reinigungsmittel-Probe enthält.

Der Ethanolextrakt wird zur Trockne verdampft, in Isopropanol-Wasser-Gemisch gelöst und diese Lösung durch eine auf 323 K (50 Grad C) erhitzte Austauscherkombination aus stark saurem Kationenaustauscher und makroporösem Anionenaustauscher gegeben. Diese Temperatur ist erforderlich, um die Fällung von Fettsäuren in sauren Medien zu vermeiden.

Nach Eindampfen des Ablaufs erhält man die nichtionischen Tenside. Kationische Tenside, die den Abbaubarkeitstest und das Analysenverfahren stören könnten, werden durch den über dem Anionenaustauscher eingesetzten Kationenaustauscher eliminiert.

2.3. Chemikalien und Geräte

2.3.1. Entsalztes Wasser

2.3.2. Ethanol, 95 Vol.-% C₂H₅OH

(zulässig als Verdünnungsmittel: Methylethylketon oder Methanol)

2.3.3. Isopropanol-Wasser-Gemisch (50/50 v/v):

50 Volumenteile Isopropanol (CH₃CHOH-CH₃) auf

50 Volumenteile Wasser (2.3.1)

2.3.4. Ammoniumhydrogencarbonatlösung (60/40 v/v):

0,3 Mol NH₄HCO₃ in 1 000 ml Isopropanol-Wasser-Gemisch aus

60 Volumenteilen Isopropanol und 40 Volumenteilen Wasser

(2.3.1)

2.3.5. Kationenaustauscher (KAT), stark sauer, alkoholfest (50-100 mesh)

2.3.6. Anionenaustauscher (AAT), makroporös, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) oder gleichwertig

2.3.7. Salzsäure 10 Gew.-% HCl

2.3.8. Rundkolben mit konischem Schliff und Rückflußkühler, Inhalt 2 000 ml

2.3.9. Nutsche (heizbar) fñr Papierfilter, Durchmesser 90 mm

2.3.10. Saugflasche, 2 000 ml

2.3.11. Austauscherschñule mit Heizmantel und Hahn:

Durchmesser des Innenrohres 60 mm, Hñhe 450 mm

(Abbildung 4)

2.3.12. Wasserbad

2.3.13. Vakuumtrockenschrank

2.3.14. Thermostat

2.3.15. Rotationsverdampfer

2.4. Herstellung des Extrakts und Abtrennung der nichtionischen Tenside

2.4.1. Herstellung des Extrakts

Für den Abbaubarkeitstest sind etwa 25 g BiAS als grenzflächenaktive Substanz erforderlich.

Bei der Herstellung der Extrakte für die Abbaubarkeitstests soll die einzusetzende Produktmenge auf höchstens 2 000 g beschränkt bleiben. Es kann daher nötig werden, die Aufarbeitung zweimal oder öfter durchzuführen, um die für den Abbaubarkeitstest genügende Menge zu erhalten.

Erfahrungsgemäß ist die chargenweise Gewinnung der Extrakte arbeitstechnisch vorteilhafter als das Arbeiten in großem Maßstab.

2.4.2. Abtrennung der alkohollöslichen Bestandteile

Nach Eintragen von 250 g des zu untersuchenden Wasch- und Reinigungsmittels in 1 250 ml Ethanol wird das Gemisch 1 Stunde unter Rühren und Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die heiße alkoholische Lösung wird über eine auf 323 K (50 Grad C) aufgeheizte Nutsche mit einem grobporigen Filter gegeben und rasch abgesaugt. Anschließend spült man Kolben und Nutsche mit rund 200 ml heißem Ethanol nach. Filtrat und Spülalkohol werden in einer leeren Saugflasche aufgefangen. Bei pastösen und flüssigen Produkten wägt man soviel ein, daß nicht mehr als 25 g anionisches Tensid und 35 g Seife vorliegen. Diese Einwaage wird zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 500 ml Ethanol gelöst; dann wird wie vorstehend beschrieben verfahren.

Hat ein pulverförmiges Wasch- und Reinigungsmittel eine

deutlich geringere Schwebstoffgehalte (<300 g/l), so empfiehlt es sich, die Ethanolmenge bis zu einem Mischungsverhältnis von 20 : 1 zu erhöhen.

Das ethanolische Filtrat wird - vorzugsweise mittels eines Rotationsverdampfers - zur Trockne eingedampft. Wird eine größere Extraktmenge benötigt, so wird das Verfahren wiederholt. Der Rückstand wird in 5 000 ml Isopropanol-Wasser-Gemisch gelöst.

2.4.3. Vorbereitung der Ionenaustauschersäulen

Kationenaustauschersäule

600 ml KAT (2.3.5) werden in ein 3 000-ml-Becherglas gegeben und darin mit 2 000 ml Salzsäure (2.3.7) übergossen. Man lässt mindestens 2 Stunden unter gelegentlichem Umrühren stehen, sodann dekantiert man die Säure und spült den KAT mit entsalztem Wasser in die Säule (2.3.11) ein, in die man zuvor einen Glaswollebausch eingelegt hat. Die Säule wird mit entsalztem Wasser bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 10 bis 30 ml/min bis zur Chloridfreiheit gewaschen. Anschließend verdrängt man das Wasser mit 2 000 ml Isopropanol-Wasser-Gemisch (2.3.3) ebenfalls bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 10 bis 30 ml/min. Damit ist die KAT-Säule betriebsbereit.

Anionenaustauschersäule

600 ml AAT (2.3.6) werden in ein Becherglas gegeben und darin mit 2 000 ml entsalztem Wasser vollständig übergossen. Dann lässt man den Austauscher mindestens 2 Stunden lang quellen. Anschließend spült man den AAT mit entsalztem Wasser in die Säule, in die zuvor ebenfalls ein

Glaswollebausch eingebracht wurde.

Die Säule wird mit 0,3 M Ammoniumhydrogencarbonatlösung (2.3.4) bis zur Chloridfreiheit gewaschen; hierzu werden etwa 5 000 ml Lösung benötigt. Anschließend wird mit 2 000 ml entsalztem Wasser nachgewaschen, sodann wird das Wasser mit 2 000 ml Isopropanol-Wasser-Gemisch (2.3.3) mit einer Durchfließgeschwindigkeit von 10 bis 30 ml/min verdrängt. Die AAT-Säule befindet sich nun in der OH-Form und ist betriebsbereit.

2.4.4. Verfahren des Ionenaustauschs

Man verbindet beide Austauschersäulen derart miteinander, daß sich die KAT-Säule vor der AAT-Säule befindet. Unter Verwendung eines Thermostaten werden die Austauschersäulen auf 323 K (50 Grad C) aufgeheizt. Dann werden 5 000 ml der nach 2.4.2 erhaltenen Lösung auf 333 K (60 Grad C) erwärmt und die heiße Lösung mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 20 ml/min durch die Säulenkombination gegeben. Anschließend wäscht man mit 1 000 ml des heißen Isopropanol-Wasser-Gemisches (2.3.3) die Säulen nach. Zur Gewinnung der nichtionischen Tenside werden Durchlauf und Waschalkohol vereint und - vorzugsweise im Rotationsverdampfer - zur Trockne eingedampft. Der Rückstand enthält die BiAS. Entsalztes Wasser zugeben, bis ein bestimmtes Volumen erreicht ist, und den BiAS-Gehalt in der Aliquote nach 3.3 bestimmen. Diese Lösung wird als Stammlösung der nichtionischen grenzflächenaktiven Substanzen für den Test der biologischen Abbaubarkeit verwendet. Sie muß bei Temperaturen unter 278 K (5 Grad C)

aufbewahrt werden.

2.4.5. Regenerierung der verwendeten Austauscher

Der Kationenaustauscher wird nach Gebrauch verworfen.

Der Anionenaustauscher wird mittels Durchgabe von etwa 5 000 bis 6 000 ml Ammoniumhydrogencarbonatlösung (2.3.4) durch die Säule bei einer Durchfließgeschwindigkeit von etwa 10 ml/min regeneriert, bis das Eluat von anionischen Tensiden frei ist (Methylenblau-Test). Anschließend werden noch 2 000 ml Isopropanol-Wasser-Gemisch (2.3.3) durch den Anionenaustauscher gegeben. Danach ist der Anionenaustauscher wieder einsatzbereit.

KAPITEL 3

BESTIMMUNG NICHTIONISCHER GRENZFLÄCHENAKTIVER SUBSTANZEN BEIM TEST DER BIOLOGISCHEN ABBAUBARKEIT

3.1. Prinzip

Grenzflächenaktive Substanzen werden konzentriert und durch Ausblasen abgetrennt. In der eingesetzten Probemenge sollte der Gehalt an nichtionischen Tensiden im Bereich zwischen 250 bis 800 Mikrog liegen.

Das abgetrennte Tensid wird in Ethylacetat gelöst.

Nach Phasentrennung und Eindampfen des Lösungsmittels werden die nichtionischen Tenside in wässriger Lösung mit modifiziertem Dragendorffschen Reagens ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{Essigsäure}$) gefällt.

Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Essigsäure gewaschen und in Ammoniumtartratlösung gelöst. Das in Lösung befindliche Bismut wird bei pH 4-5 mit Pyrrolidindithiocarbamatlösung unter Verwendung einer

blanken Platinindikatorelektrode und einer Kalomel- oder Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode potentiometrisch titriert.

Die Methode ist auf nichtionische Tenside mit 6-30 Alkylenoxidgruppen anwendbar.

Das Titrationsergebnis wird mit dem empirischen Eichfaktor 54 zur Umrechnung auf die Bezugssubstanz Nonylphenol mit 10 Molen Ethylenoxid (NP 10) multipliziert.

3.2. Chemikalien und Geräte

Alle wässrigen Lösungen sind mit entsalztem Wasser herzustellen.

3.2.1. Reines Ethylacetat, frisch destilliert

3.2.2. Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) p.a.

3.2.3. Verdünnte Salzsäure (HCl) (20 ml konzentrierte Salzsäure p.a., mit Wasser auf 1 000 ml auffüllen)

3.2.4. Methanol p.a., frisch destilliert, in Glasflaschen aufzubewahren

3.2.5. Bromkresolpurpur, 0,1 g in 100 ml Methanol

3.2.6. Fällungsreagenz: Das Fällungsreagenz ist eine Mischung von 2 Volumenteilen der Lösung A und 1 Volumenteil der Lösung B. Die Mischung ist in einer braunen Flasche aufzubewahren und bis zu einer Woche haltbar.

3.2.6.1. Lösung A

1,7 g Bismut(III)nitrat p.a. ($\text{BiO} \times \text{NO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) werden in 20 ml Essigsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dann werden 65 g Kaliumiodid p.a. in 200 ml Wasser gelöst. Diese beiden Lösungen werden in einem 1 000-ml-Meßkolben gemischt, 200 ml Essigsäure (3.2.7)

hinzugefügt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

3.2.6.2. Lösung B

290 g Bariumchlorid ($\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) p.a. werden in 1 000 ml Wasser gelöst.

3.2.7. Essigsäure, 99-100%ig (Essigsäure geringerer Konzentration ist ungeeignet)

3.2.8. Ammoniumtartratlösung: 12,4 g Weinsäure p.a. und 12,4 ml Ammoniaklösung p.a. ($d = 0,91 \text{ g/ml}$) werden gemischt und mit Wasser auf 1 000 ml aufgefüllt (oder eine gleiche Menge von Ammoniumtartrat p.a. verwenden).

3.2.9. Ammoniaklösung: 40 ml Ammoniaklösung p.a. ($d = 0,91 \text{ g/ml}$) werden mit 1 000 ml Wasser verdünnt.

3.2.10. Standardacetatpufferlösung: 40 g Natriumhydroxid p.a. werden in ein Becherglas gegeben, mit etwa 500 ml Wasser gelöst und abgekühlt. Dann werden 120 ml Essigsäure (3.2.7) zugefügt. Nach gründlichem Mischen und Abkühlen wird die Lösung in einen 1 000-ml-Meßkolben umgefüllt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

3.2.11. Pyrrolidindithiocarbamatlösung (nachstehend

„Carbatlösung“ genannt): Man löst 103 mg

Pyrrolidindithiocarbonsäure-Natriumsalz ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$)

in etwa 500 ml Wasser gibt 10 ml n-Amylalkohol p.a. und

0,5 g Natriumhydrogencarbonat p.a. (NaHCO_3) hinzu und füllt

mit Wasser auf 1 000 ml auf.

3.2.12. Kupfersulfatlösung (für die Eichung der Lösung 3.2.11).

Stammlösung

1,249 g Kupfersulfat p.a. ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) werden mit 50 ml 1 N

Schwefelsäure gemischt und zu 1 000 ml mit Wasser

aufgefüllt.

Eichlösung

50 ml der Stammlösung und 10 ml 1 N H₂SO₄ werden gemischt und mit Wasser zu 1 000 ml aufgefüllt.

3.2.13. Natriumchlorid p.a.

3.2.14. Tensid-Ausblasegerät (siehe Abbildung 5)

Die Durchmesser von Glasfilterfritte und Zylinder müssen gleich groß sein.

3.2.15. Trenntrichter, 250 ml

3.2.16. Magnetrührwerk mit Magnetstab 25-30 mm

3.2.17. Goochtiegel, Durchmesser des perforierten Bodens 25 mm, Typ G 4

3.2.18. Rundfilter aus Glasfaserpapier, Durchmesser 27 mm, Faserdurchmesser 0,5-1,5 Mikrom.

3.2.19. Zwei Saugflaschen mit Vorstoß und Gummimanschette, Inhalt je 250 und 500 ml.

3.2.20. Registrierendes Potentiometer mit einer blanken Platinindikatorelektrode und einer Kalomel- oder Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode, Meßbereich 250 mV, mit automatischer Burette von 20-25 ml Inhalt oder alternativ eine entsprechende manuelle Einrichtung.

3.3. Verfahren

3.3.1. Anreicherung und Isolierung der grenzflächenaktiven Substanzen

Die wässrige Probe wird durch ein grobporiges Filter filtriert. Die ersten 100 ml des Filtrats werden verworfen.

In das zuvor mit Ethylacetat durchgespülte Ausblasegerät wird eine abgemessene Probemenge gegeben, die zu 250 bis

800 Mikrog nichtionische Tenside enthalten soll.

Zur Verbesserung des Trenneffekts werden 100 g Natriumchlorid und 5 g Natriumhydrogencarbonat hinzugegeben.

Überschreitet das Probenvolumen 500 ml, so werden diese Salze in fester Form in das Ausblasegerät gegeben und unter Durchleiten von Stickstoff oder Luft gelöst.

Kommt ein geringeres Probenvolumen zur Anwendung, werden diese Salze in etwa 400 ml Wasser gelöst und dann zugegeben.

In jedem Fall wird mit Wasser bis zum oberen Ablaufhahn aufgefüllt.

Über die wässrige Phase werden vorsichtig 100 ml Ethylacetat aufgegeben. Die Waschflasche in der Gasstromzuleitung (Stickstoff oder Luft) wird zu etwa zwei Drittel mit Ethylacetat gefüllt.

Man leitet einen Gasstrom von 30 bis 60 l je Stunde durch die Apparatur; der Einbau eines Strömungsmessers ist zu empfehlen. Der Gasdurchsatz wird anfangs schrittweise erhöht. Die Gasmenge muß so bemessen sein, daß die Phasen erkennbar getrennt bleiben und eine Vermischung der Phasen und ein Inlösunggehen des Ethylacetats möglichst vermieden wird. Nach fünf Minuten wird der Gasstrom abgestellt.

Ist das Volumen der organischen Phase durch Lösen in Wasser um mehr als 20% vermindert worden, so ist der Arbeitsgang unter Verringerung des Gasdurchsatzes zu wiederholen.

Die organische Phase wird in einen Scheidetrichter abgelassen. Die im Scheidetrichter etwa abgesetzte wässrige

Phase - es sollen nur wenige ml sein - wird in das Ausblasegerät zurücks gegeben. Die Ethylacetat-Phase wird durch ein trockenes, grobporiges Filter in ein 250-ml-Becherglas filtriert.

Man gibt erneut 100 ml Ethylacetat in das Ausblasegerät und leitet weitere fünf Minuten lang Stickstoff oder Luft hindurch. Die organische Phase wird in den bereits bei der ersten Abtrennung benutzten Scheidetrichter abgelassen. Die wässrige Phase wird verworfen und die organische Phase über das gleiche Filter gegeben. Scheidetrichter und Filter werden mit 20 ml Ethylacetat nachgespült. Der Ethylacetat-Extrakt wird auf dem Wasserbad unter dem Abzug zur Trockne eingedampft. Zur Beschleunigung der Verdunstung wird auf die Oberfläche der Lösung ein leichter Luftstrom gerichtet.

3.3.2. Fällung und Filtrieren

Der nach 3.3.1 erhaltene Trockenrückstand wird in 5 ml Methanol gelöst, dann werden 40 ml Wasser und 0,5 ml verdünnte Salzsäure (3.2.3) hinzugegeben und die Lösung mit einem Magnetrührer durchgerührt.

In diese Lösung gibt man aus einem Messzylinder 30 ml Fällungsreagenz (3.2.6) hinzu. Der Niederschlag bildet sich bei fortgesetztem Rühren. Nach 10 Minuten bricht man das Rühren ab und lässt mindestens 5 Minuten stehen.

Danach filtriert man durch einen Gooch-Tiegel, dessen Boden mit einem Glasfaser-Filterpapier belegt ist. Das Filter wird zuvor mit etwa 2 ml Essigsäure angefeuchtet und angesaugt. Becherglas, Magnetstab und Tiegel werden

schließlich mit Essigsäure nachgewaschen, wozu etwa 40 bis 50 ml notwendig sind. Es ist nicht erforderlich, den am Becherglas fest anhaftenden Niederschlag quantitativ auf das Filter zu bringen, da die Lösung des Niederschlags vor der Filtration wieder in das Fällungs-Becherglas gegeben und der verbleibende Niederschlag dann gelöst wird.

3.3.3. Lösen des Niederschlags

Der Niederschlag wird durch Zugabe von heißer Ammoniumtartratlösung (353 K, etwa 80 Grad C) (3.2.8) in drei Portionen von je 10 ml gelöst. Jede Portion wird einige Minuten im Filter stengelassen, bevor sie durch das Filter in die Flasche abgesaugt wird.

Der Inhalt der Saugflasche wird in das Fällungs-Becherglas gegeben. Dann läßt man weitere 20 ml Ammoniumtartratlösung die Wandungen des Fällungsglases hinablaufen, um alle Reste des Niederschlags zu lösen.

Filtertiegel, Vorstoß und Saugflasche werden schließlich mit 150 bis 200 ml Wasser gewaschen und dieses Wasser in das Fällungs-Becherglas gegeben.

3.3.4. Titration

Man rührt die Lösung mit dem Magnetührwerk (3.2.16), setzt einige Tropfen Bromkresolpurpurlösung (3.2.5) zu und stellt mit der verdünnten Ammoniaklösung (3.2.9) auf Farbumschlag nach violett ein (die Lösung ist durch Essigsäurereste, die vom Nachwaschen herrühren, schwach sauer).

Dann gibt man 10 ml Standardacetatpufferlösung (3.2.10) hinzu, führt die Elektroden in die Lösung ein und titriert mit eingetauchter Barettspitze potentiometrisch mit der

CarbatlÄ¶sung (3.2.11). Die Titrationsgeschwindigkeit soll 2 ml/min nicht Ä¼berschreiten.

Als Endpunkt gilt der Schnittpunkt der Tangenten, die man an die beiden Ä¶ste der Potentialkurve legt. Eine gelegentlich zu beobachtende Verflachung des Potentialsprungs lÄ¶ßt sich durch Reinigen der Platin-Elektrode (durch Schleifen mit Schmirgelpapier) beheben.

3.3.5. Blindversuch

Parallel zu den eigentlichen Bestimmungen lÄ¶uft ein Blindversuch mit, bei dem 5 ml Methanol und 40 ml Wasser eingesetzt und nach 3.3.2 weiterverarbeitet werden. Der Verbrauch im Blindversuch sollte unter 1 ml MeÄ¶lÄ¶sung liegen, andernfalls bestehen Zweifel Ä¼ber die Reinheit der Reagenzien (3.2.3 - 3.2.7 - 3.2.8 - 3.2.9 - 3.2.10), insbesondere durch ihren Gehalt an Schwermetallen; in diesem Fall sind die Reagenzien neu anzusetzen und die Bestimmungen zu wiederholen. Das Ergebnis des Blindversuchs ist bei der Berechnung zu berÄ¼cksichtigen.

3.3.6. Kontrolle des Faktors der CarbatlÄ¶sung

Der Faktor der CarbatlÄ¶sung wird bei Verwendung tÄ¶glich bestimmt. Hierzu werden 10 ml der Kupfersulfat-EichlÄ¶sung (3.2.12) mit CarbatlÄ¶sung nach Zugabe von 100 ml Wasser und 10 ml Standardacetatpuffer (3.2.10) titriert. BetrÄ¶gt die verbrauchte Menge „a“ ml, so errechnet sich der Faktor „f“ wie folgt:

$$f = 10/a;$$

mit diesem Faktor sind die Titrationsergebnisse zu

multiplizieren.

3.4. Berechnung der Ergebnisse

Jedes nichtionische Tensid hat einen von seiner Zusammensetzung, insbesondere von der Länge seiner Alkenoxidskette abhängigen Eichfaktor. Die Konzentrationen an nichtionischen Tensiden werden im Verhältnis zu einer Referenzsubstanz ausgedrückt: diese ist ein Nonylphenol mit 10 Ethylenoxid-Einheiten (NP 10). Der Umrechnungsfaktor hierfür ist gleich 0,054.

Die Menge des in der Probe vorhandenen Tensids läßt sich mit Hilfe dieses Faktors wie folgt berechnen:

$(b-c) \times f \times 0,054 = \text{mg nichtionische Tenside als NP 10};$

hierbei ist: b = der Verbrauch an Carbatlösung der Probe in ml,

c = der Verbrauch an Carbatlösung des Blindversuchs in ml,

f = der Faktor der Carbatlösung.

3.5. Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in mg/l als NP 10 auf 0,1 genau anzugeben.

Abbildungen 1 bis 5 nicht darstellbar!

Es wird auf die gedruckte Form des BGBI. verwiesen.

Anlage 2

zu § 1 Abs. 2

BESTIMMUNG DER BIOLOGISCHEN ABBAUBARKEIT ANIONISCHER GRENZFLÄCHENAKTIVER SUBSTANZEN

Referenzmethode (Bestätigungstest)

KAPITEL 1

1.1. Begriffsbestimmung

Anionische grenzflächenaktive Substanzen (Tenside) im Sinne dieser Richtlinie sind Verbindungen, die nach Durchgang durch einen Kationen- und Anionenaustauscher durch fraktionierte Elution getrennt und nach der in Kapitel 3 beschriebenen Analysenvorschrift als methylenblauaktive Substanz (MBAS) bestimmt werden.

1.2. Erforderliche Ausrüstung

Die Messung erfolgt unter Verwendung einer Belebtschlammanlage, die in Abbildung 1 schematisch und in Abbildung 2 ausführlicher dargestellt ist.

Die Ausrüstung besteht aus einem Vorratsgefäß A für synthetisches Abwasser, einer Dosierpumpe B, einem Belüftungsgefäß C, einem Absetzgefäß D, einer Druckluftpumpe (Mammutpumpe) E für den Belebtschlammrücklauf und einem Sammelgefäß F für das ablaufende behandelte Abwasser.

Die Gefäße A und F müssen aus Glas oder geeignetem Kunststoff bestehen und mindestens 24 Liter fassen. Die Pumpe B muß einen gleichmäßigen Zufluß des synthetischen Abwassers zum Belüftungsgefäß gewährleisten; im normalen Betrieb muß dieses Gefäß 3 Liter Abwasser fassen können. Im Gefäß C ist in der Spitze des konisch geformten Gefäßbodens eine Glasfilterfritte G zur Belüftung aufgehängt. Die durch

die Fritte eingeblasene Luft muß mit einem Mengenmeßgerät H gemessen werden.

1.3. Synthetisches Abwasser

Zur Durchführung des Tests ist synthetisches Abwasser zu verwenden.

Hierzu werden pro Liter Trinkwasser gelöst:

160 mg Pepton,

110 mg Fleischextrakt,

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

7 mg Natriumchlorid NaCl ,

4 mg Calciumchlorid $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$,

2 mg Magnesiumsulfat $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$,

28 mg Dikaliumhydrogenphosphat K_2HPO_4

und 20 ± 2 mg MBAS.

Die MBAS wird aus dem zu prüfenden Produkt mittels der in Kapitel 2 angegebenen Methode extrahiert. Das synthetische Abwasser wird täglich frisch hergestellt.

1.4. Herstellung der Proben

1.4.1. Reine grenzflächenaktive Substanzen können ohne

Vorbehandlung getestet werden. Zur Herstellung des synthetischen Abwassers (1.3) muß der Gehalt an MBAS bestimmt werden.

1.4.2. Bei konfektionierten Wasch- und Reinigungsmitteln wird der

Gehalt an MBAS und Seife ermittelt. Es wird eine alkoholische Extraktion und dann eine Abtrennung der MBAS durchgeführt (siehe Kapitel 2). Der Gehalt des Extrakts an MBAS muß zur Herstellung des synthetischen Abwassers bekannt sein.

1.5. Betrieb der Prüfeinrichtung

Zu Beginn des Tests werden das Belüftungsgefäß C sowie das Absetzgefäß D mit synthetischem Abwasser gefüllt. Das Absetzgefäß D wird in der Höhe so fixiert, daß das Belüftungsgefäß C 3 l aufnimmt. Die Impfung erfolgt mit 3 ml eines Kläranlagenablaufs guter Qualität, der frisch dem Ablauf einer biologischen Kläranlage für vorwiegend häusliches Abwasser entnommen wird. Die Ablaufprobe muß von der Entnahme bis zur Verwendung aerob gehalten werden. Dann sind die Luftzufuhr G, die Druckluftpumpe E und die Dosierpumpe B einzuschalten. Der Zulauf des synthetischen Abwassers in das Belüftungsgefäß C muß 1 Liter je Stunde betragen, was einer durchschnittlichen Aufenthaltszeit von 3 Stunden entspricht.

Die Luftzufuhr ist so einzustellen, daß der Inhalt des Belüftungsgefäßes C ständig in Suspension verbleibt und ein Mindestgehalt an gelöstem Sauerstoff von 2 mg/l aufrechterhalten wird. Schaumbildung ist durch geeignete Mittel zu verhindern. Jedoch dürfen keine Entschäumer verwendet werden, die eine hemmende Wirkung auf den Belebtschlamm ausüben oder MBAS enthalten. Die Pumpe E muß so eingestellt sein, daß stets ein gleichmäßiger Rücklauf von Belebtschlamm aus dem Absetzgefäß D zum Belüftungsgefäß C erfolgt. Der im oberen Teil des Belüftungsgefäßes C, am Boden des Absetzgefäßes D oder in der Rücklaufleitung sich ansammelnde Schlamm muß mindestens einmal täglich durch Bürsten oder durch andere geeignete Mittel in den Umlauf zurückgebracht werden. Wenn der

Schlamm sich nicht absetzt, kann sein Absetz- und Eindickverhalten durch gegebenenfalls wiederholte Zugabe von je 2 ml einer 5%igen Eisen(III)chloridlösung verbessert werden.

Das aus dem Absetzgefäß D abfließende Wasser wird in dem Sammelgefäß F während 24 Stunden aufgefangen; nach Ablauf dieser Zeit wird nach gründlichem Durchmischen die Probe entnommen. Anschließend ist das Sammelgefäß F sorgfältig zu reinigen.

1.6. Überwachung der Meßanordnung

Der Gehalt des synthetischen Abwassers an MBAS (in mg/l) wird unmittelbar vor dem Gebrauch bestimmt.

Der Gehalt an MBAS (in mg/l) des im Sammelgefäß F während 24 Stunden aufgefangenen Ablaufs wird analytisch nach derselben Methode unmittelbar nach der Probenahme bestimmt; ist dies nicht möglich, muß die Probe konserviert werden (vorzugsweise durch Einfrieren). Die Konzentration ist auf 0,1 mg/l MBAS genau zu bestimmen.

Zur Überwachung des einwandfreien Betriebs der Meßanordnung wird zweimal wöchentlich der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) oder der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) des glasfasergefilterten Abwassers im Sammelgefäß F und des gefilterten synthetischen Abwassers im Vorratsgefäß A gemessen.

Nach Erreichen eines pro Tag nahezu gleichbleibenden biologischen Abbaus der MBAS, d. h. nach Ende der Einarbeitungszeit gemäß Abbildung 3, sollte die Verringerung des CSB oder DOC weitgehend stetig verlaufen.

Die Belebtschlammrockensubstanz in g/l im Belüftungsgefäß ist zweimal wöchentlich zu ermitteln. Ist sie größer als 2,5 g/l, so ist der Überschuß an Belebtschlamm zu entfernen.

Der Abbaubarkeitstest ist bei annähernd gleichbleibender Raumtemperatur im Bereich zwischen 292 K und 297 K (19 bis 24 Grad C) durchzuführen.

1.7. Berechnung der biologischen Abbaubarkeit

Der biologische Abbau der MBAS in Prozenten ist täglich aus dem Gehalt an MBAS in mg/l des synthetischen Abwassers und des im Sammelgefäß F gesammelten Ablaufs zu errechnen. Die errechneten Abbauwerte werden entsprechend Abbildung 3 graphisch dargestellt.

Für die Errechnung der biologischen Abbauwerte der MBAS ist das arithmetische Mittel aus den Abbauwerten in Prozenten zu bilden, die nach dem Ende der Einarbeitungszeit an 21 aufeinanderfolgenden Tagen bei gleichbleibendem Abbau in störungsfreiem Betrieb ermittelt wurden. In keinem Fall soll die Einarbeitungszeit länger als 6 Wochen dauern.

Die täglichen biologischen Abbauwerte werden bis auf 0,1% genau berechnet; das Endergebnis ist jedoch auf ganze Zahlen auf- bzw. abzurunden.

In manchen Fällen kann die Häufigkeit der Bestimmungen beschränkt werden, jedoch sind zur Ermittlung des Mittelwerts die Ergebnisse von wenigstens

14 Tagesprobenahmen zugrunde zu legen, die auf den auf die Einarbeitungszeit folgenden Zeitraum von 21 Tagen zu verteilen sind.

KAPITEL 2

VORBEHANDLUNG DES ANALYSENATERIALS

2.1. Vorbemerkungen

2.1.1. Behandlung der Proben

In bezug auf die Behandlung von anionischen grenzflächenaktiven Stoffen und von Wasch- und Reinigungsmitteln zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit durch den Bestätigungstest ist wie folgt zu verfahren:

Produkte	!	Behandlung
----------	---	------------

!

Anionische Tenside ! Keine

!

Wasch- und ! Alkoholische Extraktionen mit
Reinigungsmittel ! anschließender Trennung durch
! Ionenaustausch und fraktionierter
! Elution aus dem
! Anionenaustauscher
!

Zweck der Extraktion ist die Entfernung unlöslicher und anorganischer Bestandteile des kommerziellen Produkts, die den Test der biologischen Abbaubarkeit stören könnten.

2.1.2. Ionenaustauscherverfahren

Zur korrekten Durchführung des Tests der biologischen Abbaubarkeit ist die Isolierung und Abtrennung der

anionischen Tenside von Seife, nichtionischen und kationischen Tensiden erforderlich.

Dieses Ergebnis wird durch ein Ionenaustauscherverfahren mittels eines makroporösen Anionenaustauscherharzes und geeigneter Elutionsmittel für fraktionierte Elution erzielt. Auf diese Weise werden Seife, anionische und nichtionische Tenside in einem einzigen Arbeitsgang isoliert.

2.1.3. Analytische Kontrolle

Der Gehalt an anionischen Tensiden in dem Wasch- und Reinigungsmittel wird nach Homogenisieren nach dem MBAS-Analysenverfahren bestimmt. Der Seifengehalt wird mittels einer geeigneten Analysenmethode bestimmt. Diese Analyse des Produkts ist zur Berechnung der Mengen erforderlich, die zur Herstellung der Fraktionen für den Test der biologischen Abbaubarkeit erforderlich sind. Eine quantitative Extraktion ist nicht erforderlich; doch sollten mindestens 80% der anionischen Tenside extrahiert werden. In der Regel werden 90% und mehr erhalten.

2.2. Prinzip

Aus der homogenen Probe (Pulver, Pasten und vorher getrocknete Flüssigkeiten) wird ein Ethanolextrakt gewonnen, der die Tenside, die Seife und andere alkohollösliche Bestandteile der Wasch- und Reinigungsmittel-Probe enthält.

Der Ethanolextrakt wird zur Trockne verdampft, in Isopropanol-Wasser-Gemisch gelöst und diese Lösung durch eine auf 323 K (50 Grad C) erhitzte Austauscherkombination

aus stark saurem Kationenaustauscher und makroporösem Anionenaustauscher gegeben. Diese Temperatur ist erforderlich, um die Fällung von Fettsäuren in sauren Medien zu vermeiden.

Die nichtionischen Tenside verbleiben im Filtrat.

Die Seifen-Fettsäuren werden durch Elution mit CO₂-haltigem Ethanol abgetrennt. Die anionischen Tenside werden sodann durch Elution mit einer wäßrigen Ammoniumhydrogencarbonat-Isopropanollösung als Ammoniumsalze erhalten. Diese Ammoniumsalze werden für den Abbaubarkeitstest verwendet.

Kationische Tenside, die den Abbaubarkeitstest und das Analysenverfahren stören könnten, werden durch den über dem Anionenaustauscher eingesetzten Kationenaustauscher eliminiert.

2.3. Chemikalien und Geräte

2.3.1. Entsalztes Wasser

2.3.2. Ethanol, 95 Vol.-% C₂H₅OH

(zulässig als Vergällungsmittel: Methylethylketon oder Methanol)

2.3.3. Isopropanol-Wasser-Gemisch (50/50 v/v):

50 Volumenteile Isopropanol (CH₃CHOH-CH₃) auf
50 Volumenteile Wasser (2.3.1)

2.3.4. CO₂-Lösung in Ethanol (rund 0,1% CO₂); man verwende ein Überführungsrohr mit eingebauter Fritte und lasse das CO₂ 10 min lang durch das Ethanol (2.3.2) strömen. Nur frisch angesetzte Lösungen verwenden.

2.3.5. Ammoniumhydrogencarbonatlösung (60/40 v/v):

0,3 Mol NH_4HCO_3 in 1 000 ml Isopropanol-Wasser-Gemisch aus
60 Volumenteilen Isopropanol und 40 Volumenteilen Wasser

(2.3.1)

2.3.6. Kationenaustauscher (KAT), stark sauer, alkoholfest,
(50-100 mesh)

2.3.7. Anionenaustauscher (AAT), makroporös, Merck Lewatit MP 7080
(70-150 mesh) oder gleichwertig

2.3.8. Salzsäure, 10 Gew.-% HCl

2.3.9. Rundkolben mit konischem Schliff und Rückflußkühler, Inhalt
2 000 ml

2.3.10. Nutsche (heizbar) für Papierfilter, Durchmesser 90 mm

2.3.11. Saugflasche, 2 000 ml

2.3.12. Austauschersäule mit Heizmantel und Hahn:
Durchmesser des Innenrohres 60 mm, Höhe 450 mm
(Abbildung 4)

2.3.13. Wasserbad

2.3.14. Vakuumtrockenschrank

2.3.15. Thermostat

2.3.16. Rotationsverdampfer

2.4. Herstellung des Extrakts und Abtrennung der anionischen
Tenside

2.4.1. Herstellung des Extrakts

Für den Abbaubarkeitstest sind etwa 50 g MBAS als
grenzflächenaktive Substanz erforderlich.

Normalerweise werden nicht mehr als 1 000 g Produkt zur
Extraktion eingesetzt, doch kann die Extraktion größerer
Probemengen notwendig sein.

Aus praktischen Gründen liegt die Höchstgrenze bei der

Herstellung der Extrakte für den Abbaubarkeitstest in den meisten Fällen bei 5 000 g.

Erfahrungsgemäß ist die chargenweise Gewinnung der Extrakte arbeitstechnisch vorteilhafter als eine einmalige Extraktion einer größeren Menge. Die vorgeschriebenen Austauschermengen entsprechen einer Arbeitskapazität von 600 bis 700 mMol Tensiden und Seife.

2.4.2. Abtrennung der alkohollöslichen Bestandteile

Nach Eintragen von 250 g des zu untersuchenden Wasch- und Reinigungsmittels in 1 250 ml Ethanol wird das Gemisch 1 Stunde unter Rühren und Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die heiße alkoholische Lösung wird über eine auf 323 K (50 Grad C) aufgeheizte Nutsche mit einem grobporigen Filter gegeben und rasch abgesaugt. Anschließend spült man Kolben und Nutsche mit rund 200 ml heißem Ethanol nach. Filtrat und Spülalkohol werden in einer leeren Saugflasche aufgefangen. Bei pastösen und flüssigen Produkten wägt man soviel ein, daß nicht mehr als 55 g anionisches Tensid und 35 g Seife vorliegen. Diese Einwaage wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 2 000 ml Ethanol gelöst; dann wird wie vorstehend beschrieben verfahren.

Hat ein pulverförmiges Wasch- und Reinigungsmittel eine deutlich geringere Schüttdichte ($<300 \text{ g/l}$), so empfiehlt es sich, die Ethanolmenge bis zu einem Mischungsverhältnis von 20 : 1 zu erhöhen.

Das ethanolische Filtrat wird - vorzugsweise mittels eines Rotationsverdampfers - zur Trockne eingedampft. Wird eine größere Extraktmenge benötigt, so wird das Verfahren

wiederholt. Der Rückstand wird in 5 000 ml

Isopropanol-Wasser-Gemisch gelöst.

2.4.3. Vorbereitung der Ionenaustauschersäulen

Kationenaustauschersäule

600 ml KAT (2.3.6) werden in ein 3 000-ml-Becherglas

gegeben und darin mit 2 000 ml Salzsäure (2.3.8)

übergossen. Man läßt mindestens 2 Stunden unter

gelegentlichem Umrühren stehen, sodann dekantiert man die

Säure und spült den KAT mit entsalztem Wasser in die Säule

(2.3.12) ein, in die man zuvor einen Glaswollebausch

einggelegt hat. Die Säule wird mit entsalztem Wasser bei

einer Durchlaufgeschwindigkeit von 10-30 ml/min bis zur

Chloridfreiheit gewaschen. Anschließend verdrängt man das

Wasser mit 2 000 ml Isopropanol-Wasser-Gemisch (2.3.3),

ebenfalls bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von

10-30 ml/min. Damit ist die KAT-Säule betriebsbereit.

Anionenaustauschersäule

600 ml AAT (2.3.7) werden in ein 3 000-ml-Becherglas

gegeben und darin mit 2 000 ml entsalztem Wasser

vollständig übergossen. Dann läßt man den Austauscher

mindestens 2 Stunden lang quellen. Anschließend spült man

den AAT mit entsalztem Wasser in die Säule, in die zuvor

ebenfalls ein Glaswollebausch eingebracht wurde.

Die Säule wird mit 0,3 M Ammoniumhydrogencarbonatlösung

(2.3.5) bis zur Chloridfreiheit gewaschen. Hierzu werden

etwa 5 000 ml Lösung benötigt. Anschließend wird mit

2 000 ml entsalztem Wasser nachgewaschen, dann wird das

Wasser mit 2 000 ml Isopropanol-Wasser-Gemisch (2.3.3) mit

einer Durchflußgeschwindigkeit von 10-30 ml/min verdrängt.

Die AAT-Säule befindet sich nun in der OH-Form und ist betriebsbereit.

2.4.4. Verfahren des Ionenaustauschs

Man verbindet beide Austauschersäulen derart miteinander, daß sich die KAT-Säule vor der AAT-Säule befindet. Unter Verwendung eines Thermostaten werden die Austauschersäulen auf 323 K (50 Grad C) aufgeheizt. Dann werden 5 000 ml der nach 2.4.2 erhaltenen Lösung auf 333 K (60 Grad C) erwärmt und die heiße Lösung mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 20 ml/min durch die Säulenkombination gegeben. Anschließend wäscht man mit 1 000 ml des heißen

Isopropanol-Wasser-Gemisches (2.3.3) die Säulen nach.

Zur Gewinnung der anionischen Tenside (MBAS) wird die Kationensäule abgetrennt. Mit 5 000 ml Ethanol/CO₂-Lösung (323 K, 50 Grad C) (2.3.4) Seifenfettsäuren aus der KAT-Säule eluieren. Eluat verwerfen.

Anschließend wird die MBAS mit 5 000 ml Ammoniumhydrogencarbonatlösung (2.3.5) aus der AAT-Säule herauseluiert und das Eluat im Dampfbad oder Rotationsverdampfer getrocknet. Der Rückstand enthält die MBAS (als Ammoniumsalz) und möglicherweise nichttensidische anionische Stoffe, die den Test der biologischen Abbaubarkeit nicht beeinträchtigen. Bis zu einem bestimmten Volumen entsalztes Wasser zum Rückstand hinzufügen und den MBAS-Gehalt nach Kapitel 3 in einem Aliquot bestimmen. Die Lösung wird als Stammlösung des anionischen Tensids für den Test der biologischen Abbaubarkeit verwendet. Sie ist bei

einer Temperatur unter 278 K (5 Grad C) aufzubewahren.

2.4.5. Regenerierung der verwendeten Austauscher

Der Kationenaustauscher wird nach Gebrauch verworfen.

Der Anionenaustauscher wird durch weitere Zugabe von Ammoniumhydrogencarbonatlösung (2.3.5) durch die Säule bei einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa 10 ml/min regeneriert, bis das Eluat von anionischen Tensiden frei ist (Methylenblau-Test). Anschließend werden noch 2 000 ml Isopropanol-Wasser-Gemisch (2.3.3) durch den Anionenaustauscher gegeben. Danach ist der Anionenaustauscher wieder einsatzbereit.

KAPITEL 3

BESTIMMUNG ANIONISCHER GRENZFLÄCHENAKTIVER SUBSTANZEN BEIM TEST DER BIOLOGISCHEN ABBAUBARKEIT

3.1. Prinzip

Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß der kationische Farbstoff Methylenblau mit anionischen Tensiden blaue Salze bildet, die mit Chloroform extrahiert werden können. Zur Vermeidung von Störungen erfolgt die Extraktion zuerst aus alkalischer Lösung; sodann wird der Extrakt mit saurer Methylenblaulösung geschüttelt. Die Extinktion der abgetrennten organischen Phase wird photometrisch im Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 650 nm gemessen.

3.2. Chemikalien und Geräte

3.2.1. Pufferlösung pH 10:

24 g Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) p.a. und 27 g wasserfreies Natriumcarbonat (Na_2CO_3) p.a. in entsalztem

Wasser lösen und auf 1 000 ml verdünnen.

3.2.2. Neutrale Methylblaulösung:

0,35 g Methylblau p.a. in entsalztem Wasser lösen und auf 1 000 ml verdünnen. Lösung mindestens 24 Stunden vor Gebrauch zubereiten. Die Extinktion der Chloroformphase der Blindprobe darf gegenüber reinem Chloroform bei 650 nm 0,015 je cm Schichtdicke nicht überschreiten.

3.2.3. Saure Methylblaulösung:

0,35 g Methylblaulösung p.a. in 500 ml entsalztem Wasser auflösen und mit 6,5 ml H₂SO₄ (d=1,84 g/ml) mischen. Mit entsalztem Wasser auf 1 000 ml verdünnen. Diese Lösung mindestens 24 Stunden vor Gebrauch zubereiten. Die Extinktion der Chloroformphase der Blindprobe darf gegenüber reinem Chloroform bei 650 nm 0,015 je cm Schichtdicke nicht übersteigen.

3.2.4. Chloroform (Trichlormethan) CHCl₃ p.a. (frisch destilliert)

3.2.5. Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester

3.2.6. Kaliumhydroxidlösung in Ethanol (KOH 0,1 M)

3.2.7. Ethanol (C₂H₅OH) p.a.

3.2.8. 0,5 M Schwefelsäure (H₂SO₄)

3.2.9. Phenolphthaleinlösung:

1 g Phenolphthalein in 50 ml Ethanol und 50 ml entsalztem Wasser unter Umrühren lösen. Jedweden Niederschlag abfiltrieren.

3.2.10. Salzsäure in Methanol (250 ml konzentrierte Salzsäure p.a. und 750 ml Methanol)

3.2.11. Scheidetrichter, 250 ml

3.2.12. Meßkolben, 50 ml

3.2.13. Meßkolben, 500 ml

3.2.14. Meßkolben, 1 000 ml

3.2.15. Rundkolben mit Schliff und Rückflußkühler, 250 ml;
„Siedeperlen“

3.2.16. pH-Meter

3.2.17. Photometer für Messungen bei 650 nm mit 1- bis
5-cm-Küvetten

3.2.18. Grobporiges Filterpapier

3.3. Verfahren

Die Analyseproben dürfen nicht durch eine Schaumschicht entnommen werden.

Nach eingehender Reinigung mit Wasser sind die Analysegeräte vor Verwendung mit Methanol-Salzsäure (3.2.10) und anschließend mit entsalztem Wasser gut zu spülen.

Proben des zu prüfenden Zu- und Abflusses der Belebtschlammanlage bei der Probeentnahme sofort filtrieren. Die ersten 100 ml des Filtrats werden verworfen.

Eine abgemessene Probemenge, gegebenenfalls nach Neutralisierung, in einen 250-ml-Scheidetrichter (3.2.11) geben. Die Probemenge sollte 20 bis 150 mikrog MBAS enthalten. Bei niedrigerem MBAS-Gehalt können bis zu 100 ml Probe benutzt werden. Werden weniger als 100 ml verwendet, so ist mit entsalztem Wasser auf 100 ml zu verdünnen. 10 ml Pufferlösung (3.2.1), 5 ml neutrale Methylenblaulösung (3.2.2) und 15 ml Chloroform (3.2.4) zur Probe hinzufügen. Gemisch eine Minute gleichmäßig und nicht zu stark

schütteln. Nach Phasentrennung Chloroformschicht in einen zweiten Trenntrichter mit 110 ml entsalztem Wasser und 5 ml saurer Methylenblaulösung (3.2.3) geben. Gemisch eine Minute schütteln. Chloroformschicht durch einen vorher mit Alkohol gewaschenen und mit Chloroform benetzten Wattefilter in einen Meßkolben geben (3.2.12).

Alkalische und saure Lösungen dreimal extrahieren, wobei bei der zweiten und dritten Extraktion je 10 ml Chloroform zu verwenden sind. Kombinierte Chloroformextrakte durch denselben Wattefilter filtrieren und bis zur Marke des 50-ml-Kolbens (3.2.12) mit dem zum Nachwaschen der Watte benutzten Chloroform verdünnen. Extinktion der Chloroformlösung gegenüber Chloroform bei 650 nm in 1- bis 5-cm-Küvetten messen. Das ganze Verfahren mit einem Blindversuch durchführen.

3.4. Eichkurve

Aus der Standardsubstanz

Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester (Tetrapropylen-Typ, MG 340) nach Verseifung in Kaliumhydroxid eine Eichlösung herstellen. Die MBAS wird als Natriumdodecylbenzolsulfonat (MG 348) berechnet.

400 bis 450 mg Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester (3.2.5) auf 0,1 mg genau in einen Rundkolben einwiegen und 50 ml Ethanol-Kaliumhydroxidlösung (3.2.6) und einige Siedeperlen hinzugeben. Rückflußkühler anbringen und eine Stunde lang kochen. Nach Abkühlung Kühler und Schliff mit 30 ml Ethanol waschen und die hierzu verwendete Flüssigkeit zum Kolbeninhalt hinzugeben. Lösung mit Schwefelsäure gegenüber

Phenolphthalein bis zur Farblosigkeit titrieren. Diese Lösung in einen 1 000-ml-Meßkolben (3.2.14) übergießen, bis zur Marke mit entsalztem Wasser nachfüllen und mischen. Ein Teil dieser Tensid-Stammlösung ist sodann weiter zu verdünnen. 25 ml entnehmen, in einen 500-ml-Meßkolben (3.2.13) geben, mit entsalztem Wasser bis zur Marke nachfüllen und mischen.

Diese Standardlösung enthält $E \times 1,023/20\,000$ mg/ml MBAS, wobei E = Gewicht der Probe in mg bedeutet.

Zur Festlegung der Eichkurve sind 1, 2, 4, 6, 8 ml Standardlösung zu entnehmen und mit entsalztem Wasser auf jeweils 100 ml zu verdünnen. Anschließend wie in 3.3 beschrieben (einschließlich des Blindtests) verfahren.

3.5. Berechnung der Ergebnisse

Der Gehalt an anionischen Tensiden in Form von MBAS in der Probe wird aus der Eichkurve (3.4) abgelesen. Der MBAS-Gehalt der Probe ergibt sich aus:

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

wobei V = ml Volumen der benutzten Probe bedeutet.

Die Ergebnisse sind als Natriumdodecylbenzolsulfonat (MG 348) anzugeben.

3.6. Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in mg/l MBAS auf 0,1 genau anzugeben.

Abbildungen 1 bis 4 nicht darstellbar!

Es wird auf die gedruckte Form des BGBI. verwiesen.

zu § 2 Abs. 1

Verfahren zur Bestimmung des Phosphatgehaltes in Waschmitteln

(1) Phosphate sind solche Verbindungen, in denen jedes Phosphoratom von vier Sauerstoffatomen umgeben ist.

(2) Der Phosphatgehalt ist wie folgt zu bestimmen:

1.

Gebindeauswahl und Probenahme

Es sind möglichst 10 volle Gebinde mit einer Gesamtmenge von mindestens 10 Litern bei pulverförmigen und von mindestens 5 Kilogramm bei flüssigen Waschmitteln auszuwählen. Den Gebinden sind 10 Einzelproben zu entnehmen, und zwar bei pulverförmigen Waschmitteln je Gebinde ca. 1 Liter, bei flüssigen Waschmitteln je Gebinde ca. 100 Gramm; soweit erforderlich, sind mehrere kleine Gebinde zu vereinigen.

2.

Ermittlung der Anwendungsmenge

Bei pulverförmigen Waschmitteln zur Verwendung im Haushalt ist die Anwendungsmenge in Gramm durch Bestimmung der mittleren Schüttdichte der 10 Einzelproben in Gramm je Milliliter, durch die Bestimmung des mittleren Dosiervolumens der den Gebinden beigelegten Dosiergefäße in Millilitern und durch Feststellung der Anzahl von Dosiergefäßfüllungen zu ermitteln, die für die Wasserhärtebereiche 1 bis 3 für Trommelwaschmaschinen mit einem Fassungsvermögen von 4 bis 5 Kilogramm für durchschnittlich verschmutzte Wäsche empfohlen wird.

Bei flüssigen Waschmitteln zur Verwendung im Haushalt ist die Anwendungsmenge entsprechend in Gramm aus der Bestimmung der mittleren Füllmenge der den Gebinden beigelegten Dosiergefäße und durch Feststellung der vom Hersteller empfohlenen Anzahl von Dosiergefäßfüllungen zu ermitteln. Die Anwendungsmenge ist in beiden vorgenannten Fällen durch den Hersteller, Importeur oder das Vertriebsunternehmen zu bestimmen.

Bei Waschmitteln für Wäschereien ist die jeweilige Anwendungsmenge unmittelbar aus den Dosierungsempfehlungen in Gramm je Liter zu ermitteln, wobei ein Verhältnis von 1 Kilogramm Trockenwäsche zu 5 Litern Waschlauge zugrunde zu legen ist.

3.

Ermittlung des Phosphatgehaltes der Waschmittel

Aus den 10 Einzelproben ist eine repräsentative Mischprobe bereits beim Hersteller, Importeur oder Vertriebsunternehmen herzustellen. Von der Mischprobe ist der Phosphatgehalt des Waschmittels in Prozentanteilen an elementarem Phosphor (P) nach Aufschluß der Phosphate photometrisch als Phosphor-Vanadat-Molybdat-Komplex zu bestimmen. Es sind vier Parallelanalysen von der Mischprobe durchzuführen. Ein deutlich von den übrigen drei Werten abweichender Wert bleibt unberücksichtigt. Maßgebend ist der Mittelwert der verbleibenden Einzelwerte. Über die Durchführung der Analyse ist ein Protokoll zu verfassen, das auch die Ergebnisse der Berechnung zu enthalten hat.

4.

Berechnung des Phosphatgehaltes in der Waschlauge

Aus der Anwendungsmenge des Waschmittels in Gramm bzw. in Gramm je Liter und aus dem Phosphatgehalt des Waschmittels in Prozentanteilen an elementarem Phosphor (P) ist für den Vergleich der in der Anlage zu § 4 Abs. 1 des Waschmittelgesetzes, BGBl. Nr. 300/1984, festgelegten Phosphathöchstmenge der Phosphatgehalt in der Waschlauge in Gramm an elementarem Phosphor je Liter (g/l P) zu berechnen; bei Waschmitteln zur Verwendung im Haushalt ist hierbei ein Waschlaugenvolumen von 20 Litern für den jeweiligen Waschvorgang zugrunde zu legen.

Sind in einem Waschmittel andere Phosphorverbindungen als Phosphate enthalten, so ist deren Anteil in Abzug zu bringen.

© 2008 Bundeskanzleramt Österreich