

# Ordonnance sur l'évaluation de la dégradabilité des agents de surface contenus dans les détergents

814.226.227

du 15 juin 1977

---

*Le Département fédéral de l'intérieur,*

vu l'annexe 4.1, chiffre 22, 2<sup>e</sup> alinéa, et l'annexe 4.2, chiffre 22, 3<sup>e</sup> alinéa, de l'ordonnance du 9 juin 1986<sup>1)</sup> sur les substances,<sup>2)</sup>

*arrête:*

## **Article premier**<sup>2)</sup> Champ d'application

La présente ordonnance s'applique aux agents de surface anioniques et non ioniques utilisés dans les lessives et dans les produits de nettoyage.

## **Art. 2** Exigences sur la dégradabilité

La dégradabilité biologique moyenne des agents de surface anioniques et non ioniques doit atteindre au moins 90 pour cent pour chacun d'entre eux.

## **Art. 3**<sup>2)</sup> Examens de contrôle

Lors des examens de contrôle, le Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et l'Institut de recherches pour l'industrie, le génie civil et les arts et métiers (EMPA) de Saint-Gall peut se limiter à une seule analyse de la dégradabilité biologique de chacun des agents de surface anioniques et non ioniques lorsqu'il constate une dégradabilité d'au moins 80 pour cent.

## **Art. 4** Méthodes d'analyse

Font foi comme méthodes de référence les méthodes de l'OCDE publiées dans l'annexe.

## **Art. 5**<sup>3)</sup> Disposition transitoire

Les agents non ioniques nommés ci-dessous ne sont pas soumis aux exigences sur la dégradabilité selon l'article 2;

- a. Produits d'addition d'oxydes de polyalcoylènes peu moussants, utilisés dans les détergents à usage professionnel et dans les produits pour lave-vaisselle industriels;

RO 1977 1144

1) RS 814.013

2) Nouvelle teneur selon le ch. I de l'O du DFI du 3 juin 1988 (RO 1988 1082).

3) Nouvelle teneur selon le ch. I de l'O du DFI du 21 mars 1986 (RO 1986 520).

- b. Ethers polyglycoliques d'alcoyles et d'alcoyles aryles bloqués en fin de chaîne, résistants aux alcalis, qui sont même utilisés dans les détergents à usage professionnel pour l'industrie des denrées alimentaires, des boissons et des métaux.

**Art. 6** Entrée en vigueur

La présente ordonnance entre en vigueur le 1<sup>er</sup> juillet 1977.

## Méthodes pour la détermination de la biodégradabilité des agents de surface anioniques et non ioniques

### Table des matières

1	Introduction
2	Terminologie
3	Test de triage
31	Champ d'application, perturbations
32	Principe du test
33	Réactifs
34	Standards de biodégradabilité
35	Préparation des échantillons
36	Préparation de la solution utilisée pour le test
37	Ensemencement
38	Appareillage
39	Protocole expérimental
4	Test de confirmation
41	Appareillage
42	Techniques analytiques
43	Effluent synthétique
44	Préparation des échantillons
45	Fonctionnement de l'installation
46	Contrôle du dispositif de mesure
47	Calcul de la biodégradabilité
5	Traitement préliminaire des produits à examiner
51	Extraction alcoolique
52	Séparation du savon
53	Séparation des agents de surface non ioniques
6	Dosage des agents de surface anioniques (MBAS)
61	Principe
62	Champ d'application, perturbations
63	Réactifs et appareils
64	Exécution
65	Calcul
66	Indication des résultats
7	Dosage des agents de surface non ioniques (BIAS)
71	Principe
72	Champ d'application
73	Réactifs et appareils

74	Exécution
75	Calcul
76	Indication des résultats

Figures 1-5

## 1 Introduction

Les prescriptions de travail ci-dessous s'appuient sur les méthodes proposées par l'OCDE en 1976 pour la détermination de la biodégradabilité des agents de surface utilisés dans les produits de lavage, de rinçage et de nettoyage. Par dégradation biologique au sens de ces méthodes, on entend la modification de structure d'une combinaison organique par l'activité des micro-organismes dans les conditions données d'essai. Il en résulte la perte de certaines propriétés, indésirables pour les eaux, de la substance non modifiée.

On procède à la détermination de la dégradabilité sur la base des résultats du test de triage. Si ces résultats ne permettent pas de se prononcer nettement, on exécute le test de confirmation.

## 2 Terminologie

Sont considérées comme agents de surface *anioniques* les combinaisons chimiques qui sont déterminées comme sels actifs au bleu de méthylène (MBAS) selon la méthode décrite sous chiffre 6 (en particulier les sulfates et les sulfonates avec plus de 6 atomes C dans la chaîne d'alcyle).

Sont considérées comme agents de surface *non ioniques* les substances tensio-actives non ioniques commercialisées qui, mises en présence du réactif de Dragendorff modifié (iodobismuthate de barium), forment un complexe de sels colorés (BIAS) selon la méthode décrite sous chiffre 7 (alkylphénols éthoxylés et alcools éthoxylés contenant de 6 à 30 groupes d'oxyde d'éthylène).

## 3 Test de triage

### 31 Champ d'application, perturbations

La méthode s'applique aux agents de surface anioniques et non ioniques.

Les substances chimiques (solutions ou gaz) susceptibles d'inhiber l'activité des micro-organismes peuvent freiner les processus de biodégradation et donc influencer sur les résultats. Parmi ces substances, il convient de citer notamment les composés fortement basiques, les sels métalliques toxiques, les solvants organiques et les produits bactéricides.

Les agents de surface eux-mêmes peuvent inhiber l'activité des micro-organismes lorsqu'ils sont présents à une concentration suffisamment élevée.

Les composés alcalins contenus dans les produits de lavage peuvent interférer sur le pH. C'est pourquoi la méthode prescrit de procéder à une extraction alcoolique et de travailler en milieu tamponné (cf. ch. 5).

## 32 Principe du test

Une quantité déterminée de l'agent de surface, ou du produit préalablement extrait, correspondant à 5 mg/l de substance active, est dissoute dans une solution minérale (332). Cette solution estensemencée à l'aide d'une faible quantité de micro-organismes aérobies représentant une population mixte, et mise en incubation à  $25^{\circ}\text{C} \pm 1$  jusqu'à ce que la concentration en substance active reste approximativement constante. Les agents de surface anioniques sont déterminés comme substance active au bleu de méthylène (MBAS). Les agents de surface non ioniques sont déterminés comme substance active à l'iodobismuthate (BIAS). L'efficacité des processus biologiques est contrôlée au moyen de deux substances standard anioniques.

## 33 Réactifs

### 331 Eau déionisée ou distillée

Comme solvant, on utilise de manière générale une eau déionisée ou distillée exempte de substances toxiques (cuivre notamment).

### 332 Solution minérale

On prépare un milieu renfermant 1 ml de chacune des solutions suivantes (a-d) par litre d'eau:

- |    |  |         |
|----|--|---------|
| a. | K H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> p.a.:                       | 8,5 g   |
|    | K <sub>2</sub> H PO <sub>4</sub> p.a.:                       | 21,75 g |
|    | Na <sub>2</sub> H PO <sub>4</sub> × 2 H <sub>2</sub> O p.a.: | 33,4 g  |
|    | NH <sub>4</sub> Cl p.a.:                                     | 1,7 g   |
|    | eau:   | 1000 ml |

Le pH de cette solution devrait être de 7,2.

- 22,5 g de Mg SO<sub>4</sub> × 7H<sub>2</sub>O p.a. dissous dans 1000 ml d'eau.
- 27,5 g de CaCl<sub>2</sub> p.a. dissous dans 1000 ml d'eau.
- 0,25 g de FeCl<sub>3</sub> × 6H<sub>2</sub>O p.a. dissous dans 1000 ml d'eau.

Cette solution doit être préparée immédiatement avant usage.

### 333 Solution de chlorure mercurique

Solution de HgCl<sub>2</sub> à 1 pour cent dans l'eau.

## **34 Standards de biodégradabilité**

### **341 Standard anionique «doux»**

Il a été décidé d'adopter le Marlon A<sup>1)</sup>, un alkyl-benzène sulfonate linéaire commercial. La biodégradabilité de ce produit, dans les conditions du test proposé, est d'environ 92 pour cent<sup>2)</sup>.

### **342 Standard anionique «dur»**

Un alkyl-benzène sulfonate peu dégradable, du type tétrapropylène benzène sulfonate ramifié (TBS<sup>1)</sup> est également nécessaire. La biodégradabilité de ce produit, dans les conditions du test proposé, est de 0–35 pour cent.

## **35 Préparation des échantillons**

351 Les agents de surface peuvent être testés tels quels. La teneur en MBAS ou BIAS doit être dosée dans le but de préparer la solution (M) utilisée pour le test.

352 Dans le cas de formulations, on procède à la détermination des taux de MBAS et/ou BIAS et de savon. On procède à une extraction alcoolique selon le chiffre 5 dans les conditions suivantes:

352.1 Extraction alcoolique si le taux de savon est inférieur au taux de MBAS ou BIAS.

352.2 Extraction alcoolique et élimination de savon si l'échantillon contient plus de savon que de MBAS ou BIAS.

352.3 Séparation des agents de surface anioniques MBAS et des agents de surface non ioniques BIAS.

## **36 Préparation de la solution utilisée pour le test**

On utilise une solution (1) contenant 1 g/l de MBAS ou BIAS comme solution de base. A partir de cette solution de base, on prépare une autre solution, contenant environ 5 mg/l, qui est utilisée pour déterminer analytiquement le contenu en MBAS ou BIAS. Cette étape est nécessaire pour s'assurer que la concentration est dans la zone de précision maximale de la méthode de détermination. La solution (1) sert à préparer la solution utilisée pour le test, selon la procédure décrite sous chiffre 39.

<sup>1)</sup> Le Marlon A et le TBS sont produits par Chemische Werke Hüls A.G., 437 Marl Kr. Recklinghausen, Postfach 1180, République fédérale d'Allemagne.

<sup>2)</sup> La biodégradabilité du Marlon A, déterminée au cours des essais préliminaires du Groupe d'Experts, est de 92,4 pour cent avec une déviation standard de 2,1.

### 37 **Ensemencement**

En principe, tout milieu renfermant des micro-organismes aérobies représentant une population mixte peut convenir. Dans tous les cas, le standard de biodégradabilité «doux» doit atteindre un taux de biodégradation d'environ 92 pour cent et le standard «dur» un taux de biodégradation de 0–35 pour cent (cf. ch. 34). La quantité d'inoculum nécessaire pour obtenir cette condition dépend principalement de l'activité biologique du milieu choisi.

Il est essentiel que l'activité de l'inoculum soit précisée expérimentalement lorsque la méthode est utilisée pour la première fois, ou lorsqu'un changement quelconque est apporté à la nature de l'inoculum. Dans ce but, et au moyen d'essais préliminaires faisant intervenir des quantités variables de l'inoculum choisi, on étudie le comportement des deux standards qui ont été définis sous chiffre 34. La quantité d'inoculum qui permet d'obtenir pour les standards des taux de biodégradation qui répondent aux conditions définies sous chiffre 34 doit être considérée comme étant appropriée. Généralement, une quantité de 0,5 ml/litre est suffisante. Il est recommandé de confirmer de temps en temps ces résultats, surtout si des variations sont observées concernant la vitesse et le taux de biodégradation des standards.

L'ensemencement sera de préférence réalisé au moyen d'un effluent secondaire de bonne qualité prélevé dans une station d'épuration biologique traitant principalement des eaux usées d'origine domestique. L'effluent doit être maintenu dans des conditions aérobies pendant la période précédant son utilisation. Pour préparer l'inoculum, l'échantillon est filtré sur filtre en papier (filtre en papier mou à filtration rapide); on élimine les 200 premiers ml; le reste est maintenu en aération jusqu'au moment de l'emploi. Cet inoculum doit être utilisé le jour même où il a été recueilli.

### 38 **Appareillage**

- Agitateur (ou aération sous pression) permettant l'utilisation d'Erlenmeyers de 2000 ml avec régulation éventuelle de température. Au cas où l'agitateur n'aurait pas sa propre régulation, local à température constante ( $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ).
- Erlenmeyers de 2000 ml à ouverture pas trop étroite.

Les flacons doivent être soigneusement lavés, rincés à l'alcool et séchés avant usage afin d'éviter la contamination pouvant être due à des résidus d'essais précédents.

### 39 **Protocole expérimental**

#### 391 **Agents de surface anioniques**

Les échantillons à examiner et les standards sont testés simultanément en double exemplaire. A 2000 ml de la solution minérale (332), on ajoute 10 ml de la solution (1) – échantillon ou standard – et la quantité appropriée d'inoculum déterminée selon le chiffre 37. Les solutions (M) utilisées pour le test doivent être exemptes de mousse; on procède à une double détermination de leur concentration en MBAS. La valeur moyenne obtenue est la concentration initiale  $C_0$ ; cette concentration doit être



comprise entre 4,5 et 5,5 mg MBAS/l, et doit être déterminée à 0,1 mg MBAS/l près. On introduit 900 ml dans chacun des deux Erlenmeyers utilisés pour l'essai. Les deux flacons sont bouchés à l'aide de coton, de telle sorte que l'échange d'air entre le flacon et l'atmosphère environnante ne soit pas indûment contrarié; les flacons sont ensuite mis en incubation à  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$  sur l'agitateur prévu à cet effet. La température de  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$  doit être maintenue constante pendant toute la durée du test et les flacons doivent être à l'abri de la lumière directe. L'air ambiant doit être exempt de matières polluantes et toxiques (solvants chlorés, etc.). Pour les essais avec aération sous pression, on installera dans l'amenée un filtre à charbon actif.

Dans chacun des flacons, on procède au dosage des MBAS au 5<sup>e</sup> jour d'incubation, au 8<sup>e</sup> jour, puis tous les deux jours, jusqu'à ce que la différence correspondant à 2 prélèvements séparés par une période de 4 jours soit inférieure à 0,15 mg MBAS/l. Le premier point de mesure est déterminant pour l'évaluation (=  $A_0$ ). On trace la courbe du pourcentage de dégradation en fonction du temps (voir fig. 1). Le programme de prélèvement peut être modifié si le début du palier de la courbe de biodégradation est établi avec précision; mais la durée du test ne peut en aucun cas dépasser 19 jours. Pour les dosages, on évitera d'effectuer des prélèvements trop importants. Au début de l'essai, des prélèvements de 10 à 20 ml sont suffisants; leur volume peut s'élever à 100 ml, en fin d'essai. Avant chaque prélèvement, on procédera à l'élimination de la mousse puis à l'homogénéisation de la solution. Si les échantillons ne sont pas analysés dans les 3 heures suivant le prélèvement, ils seront conservés par addition d'une solution de chlorure mercurique (333).

## 392 Agents de surface non ioniques

Les échantillons à examiner et les standards (standards anioniques, voir 34) sont testés simultanément en double exemplaire.

Pour les échantillons non ioniques, à 5000 ml de la solution minérale (332) on ajoute 25 ml de la solution (1) et la quantité appropriée d'inoculum déterminée selon le chiffre 37.

Pour les standards anioniques, à 2000 ml de la solution minérale (332) on ajoute 10 ml de la solution (1) et la quantité appropriée d'inoculum déterminée selon le chiffre 37. Toutes les solutions utilisées pour le test doivent être soigneusement homogénéisées et exemptes de mousse. On procède à une double détermination de leur concentration en BIAS ou MBAS. La valeur moyenne obtenue est la concentration initiale  $C_0$ ; cette concentration doit être comprise entre 4,5 et 5,5 mg/l, et doit être déterminée à 0,1 mg/l près (cf. ch. 6 et 7). On introduit 1200 ml de la solution minérale contenant l'échantillon non ionique dans chacun des quatre Erlenmeyers utilisés pour l'essai. Deux autres Erlenmeyers sont nécessaires pour chaque standard; on introduit dans chacun 900 ml de solution. Les flacons sont bouchés à l'aide de coton, de telle sorte que l'échange d'air entre le flacon et l'atmosphère environnante ne soit pas indûment contrarié; les flacons sont ensuite mis en incubation à  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$  sur l'agitateur prévu à cet effet. Pour les essais avec aération sous pression, il faut empêcher les pertes par formation de mousse et veiller que le mélange s'effectue de manière égale. La température de  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$  doit être maintenue constante pendant toute la durée de l'essai, et les flacons doivent être à l'abri de la lumière directe. L'air

ambiant doit toujours être exempt de matières polluantes et toxiques, solvants chlorés en particulier. Pour les essais avec aération sous pression, on installe dans l'amenée un filtre à charbon actif.

Pour les échantillons non ioniques, afin de disposer du volume nécessaire pour l'analyse, on effectue le dosage sur un mélange obtenu en prélevant des volumes égaux dans deux flacons. Les dosages sont effectués aux 5<sup>e</sup> et 19<sup>e</sup> jours de l'essai. Pour l'essai effectué le 5<sup>e</sup> jour, on prélève 200 ml dans chacun des deux flacons, puis répète l'opération, ce qui permet d'obtenir deux échantillons de 400 ml chacun. Pour l'essai effectué le 19<sup>e</sup> jour, on prélève de manière analogue 2 échantillons de 1000 ml chacun. Ces volumes sont suffisants pour déterminer des taux de biodégradation dans la gamme de 95 pour cent. Dans le cas de substances ayant un taux de biodégradation inférieur à 80 pour cent, le volume prélevé pourrait être réduit (600 ml). Pour les standards, on effectue le dosage en suivant la procédure indiquée pour les agents de surface anioniques (391).

On procédera à l'élimination de la mousse puis à l'homogénéisation des solutions. Si les échantillons ne sont pas analysés dans les trois heures suivant le prélèvement, ils seront conservés par addition d'une solution de chlorure mercurique (333).

### 310 Calcul des résultats

Le pourcentage de dégradation (A) de l'échantillon, et le pourcentage de dégradation (As) des standards de biodégradabilité, sont calculés en appliquant la formule suivante:

$$A_t = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \text{ pour cent}$$

où,

$A_t$  = pourcentage de dégradation au temps t

$C_o$  = concentration initiale moyenne déterminée sur la solution (M), exprimée en mg MBAS/l ou mg BIAS/l

$C_t$  = concentration déterminée sur la solution (M) au temps t, exprimée en mg MBAS/l ou mg BIAS/l.

Dans le cas des *agents de surface anioniques*, le pourcentage de dégradation pour un seul essai ( $A_e$ ) est obtenu pour  $A_t = A_e$ , et  $C_t = C_e$ , pour lequel  $C_e$  représente la concentration obtenue pour le premier prélèvement correspondant au palier de biodégradation. La moyenne arithmétique des deux valeurs correspondantes ( $A_e$ ) est le taux de biodégradation (A) de l'échantillon. Pour les produits qui ne présentent pas un palier de biodégradation,  $C_e$  est la concentration obtenue à la fin du test, c'est-à-dire au 19<sup>e</sup> jour. Les résultats sont calculés à 0,1 pour cent près, et la valeur générale des taux de biodégradation est arrondie à l'unité (les résultats correspondant à 0,5 étant ramenés à l'unité inférieure).

Dans le cas des *agents de surface non ioniques*, le pourcentage de dégradation sera calculé en se basant sur la moyenne des concentrations obtenues au 19<sup>e</sup> jour ( $C_t = C_{19}$ ). Le dosage effectué au 5<sup>e</sup> jour sert à vérifier que la dégradation s'effectue à une vitesse satisfaisante.

### 311 Validité des résultats

Les résultats sont valables si le taux de biodégradation du standard «doux» est compris entre 90 et 95 pour cent dans le courant d'une période de 14 jours (une durée de 7 à 10 jours est en général nécessaire), et si le standard «dur» n'est pas dégradé à plus de 35 pour cent environ.

Si ces conditions ne sont pas remplies, il est nécessaire de recommencer la série.

## 4 Test de confirmation

### 41 Appareillage

Le test est effectué dans une installation de boue activée selon la figure 2, dont les dimensions sont données de manière exacte à la figure 3.

L'équipement se compose d'une cuve A pour stocker les eaux résiduaires synthétiques, d'une pompe doseuse B, d'une cuve d'aération C, d'un décanteur D, d'une pompe à air comprimé E pour recycler la boue activée, et d'une cuve F pour recueillir l'effluent.

Les cuves A et F doivent être en verre ou en matière plastique appropriée, et contenir au moins 24 litres. La pompe B doit assurer une alimentation régulière de la cuve d'aération en effluent synthétique; en cours de fonctionnement normal, cette cuve doit contenir 3 litres du mélange. Un verre fritté G destiné à l'aération est suspendu dans la cuve C, au sommet du cône inférieur de cette cuve. La quantité d'air insufflée par le dispositif d'aération doit être contrôlée par un débitmètre.

### 42 Techniques analytiques

Les agents de surface anioniques (MBAS) sont déterminés selon la méthode décrite sous chiffre 6.

Les agents de surface non ioniques (BIAS) sont déterminés comme substance active à l'iodobismuthate selon la méthode décrite sous chiffre 7.

### 43 Effluent synthétique

Pour effectuer ce test, on se sert d'un effluent synthétique contenant, par litre d'eau de ville, les éléments ci-après:

- 160 mg de peptone
- 110 mg d'extrait de viande
- 30 mg d'urée
- 7 mg de NaCl
- 4 mg de  $\text{CaCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$
- 2 mg de  $\text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$
- 20 ± 2 mg de MBAS

ou 10 ± 1 mg de BIAS.

On extrait le MBAS ou le BIAS du produit faisant l'objet du test au moyen de la méthode indiquée sous chiffre 5. L'effluent synthétique est préparé chaque jour.

#### **44 Préparation des échantillons**

- 441 Les produits de base renfermant uniquement des MBAS ou BIAS peuvent être testés tels quels. La teneur en MBAS ou BIAS doit être dosée dans le but de préparer la solution utilisée pour le test (M).
- 442 Dans le cas de formulations, on procède à la détermination des taux de MBAS et/ou BIAS et de savon. On procède à une extraction alcoolique selon le chiffre 5 dans les conditions suivantes:
  - 442.1 Extraction à l'isopropanol si le taux de savon est inférieur au taux de MBAS ou BIAS.
  - 442.2 Extraction à l'isopropanol et élimination du savon si l'échantillon contient plus de savon que de MBAS ou BIAS.
  - 442.3 Séparation du BIAS et du MBAS.

On procède à la détermination de la teneur en MBAS ou en BIAS en vue de préparer les effluents synthétiques utilisés pour le test.

#### **45 Fonctionnement de l'installation**

Au départ, on remplit la cuve d'aération C et le décanteur D avec de l'effluent synthétique. Le décanteur D doit être fixé à une hauteur telle que la cuve d'aération C contienne 3 litres. Comme ensemencement, on introduit 3 ml d'eaux résiduelles récemment prélevées à la sortie d'une station d'épuration biologique traitant principalement des eaux usées d'origine domestique. Cet échantillon doit être maintenu dans des conditions aérobies pendant la période précédant son utilisation. On met ensuite en marche le dispositif d'admission d'air, la pompe à air comprimé E et le doseur B. L'effluent synthétique doit passer dans la cuve d'aération C à un débit horaire de 1 litre, ce qui donne un temps moyen de rétention de l'ordre de 3 heures.

Il faut régler le rythme d'aération de telle façon que le contenu de la cuve C reste constamment en suspension et que la teneur en oxygène dissous soit au minimum de 2 mg par litre. La formation de mousse doit être empêchée par des moyens appropriés; on n'utilisera cependant pas d'agents anti-mousse qui ont une action inhibitrice sur la boue activée ou qui contiennent du MBAS ou du BIAS. La pompe E doit être réglée de telle sorte qu'il y ait dans la cuve d'aération C un recyclage continu et régulier de la boue activée issue du décanteur. La boue qui s'est accumulée au sommet de la cuve d'aération C, au fond du décanteur D, ou dans le circuit de circulation doit être remise en circulation au moins une fois par jour par brossage ou tout autre moyen approprié. Quand la boue ne décante pas, on peut en augmenter la densité par addition, répétée si nécessaire, de portions de 2 ml d'une solution à 5 pour cent de chlorure ferrique.

L'eau sortant du décanteur D est recueillie dans la cuve F pendant 24 heures; au bout de ce temps, on prélève un échantillon après avoir procédé à l'homogénéisation du mélange. La cuve F doit être nettoyée soigneusement.

## 46 Contrôle du dispositif de mesure

La teneur en MBAS ou en BIAS (en mg/litre) de l'effluent synthétique est déterminée immédiatement avant usage.

La teneur en MBAS ou en BIAS (en mg/litre) de l'eau résiduaire collectée pendant 24 heures doit être déterminée analytiquement par les mêmes méthodes, aussitôt après le prélèvement; si cela n'est pas possible, les échantillons doivent être préservés, de préférence par congélation. Les concentrations doivent être déterminées à 0,1 mg/l près.

Pour vérifier le bon fonctionnement du système, on mesure au moins deux fois par semaine la DCO ou le taux de carbone organique dissous dans le filtrat des eaux résiduaires et de l'effluent synthétique stocké dans la cuve A.

La diminution de la DCO ou du carbone organique dissous doit se stabiliser lorsque la dégradation journalière du MBAS ou BIAS est à peu près régulière, c'est-à-dire à la fin de la période initiale indiquée à la figure 4.

La teneur en matières sèches de la boue activée contenue dans la cuve d'aération doit être déterminée deux fois par semaine (en g/litre). Si elle dépasse 2,5 g/litre, il faut éliminer l'excès de boue activée. Dans les installations d'essai bien rodées, cette stabilisation doit avoir lieu une fois par jour sur la base du dernier taux de croissance.

Le test est effectué à la température ambiante; cette température doit être régulière et doit être comprise entre 18 et 25° C.

## 47 Calcul de la biodégradabilité

Les pourcentages de dégradation du MBAS ou du BIAS doivent être calculés quotidiennement à partir des teneurs en MBAS ou BIAS (exprimées en mg/litre) de l'effluent synthétique et de l'eau résiduaire.

Les chiffres de dégradation ainsi obtenus doivent être présentés graphiquement, comme à la figure 4.

On calcule les biodégradabilités du MBAS ou du BIAS comme étant la moyenne arithmétique des chiffres obtenus au cours des 21 jours suivant la période initiale, délai pendant lequel la dégradation doit avoir été régulière et l'installation doit avoir fonctionné sans aucune panne. En aucun cas, la durée du temps d'adaptation ne dépassera six semaines.

Le calcul des taux de dégradation journalière doit être effectué à 0,1 pour cent près. Le taux de biodégradation final sera arrondi à l'unité.

Dans les cas très nets, on peut effectuer les déterminations tous les 2 ou 3 jours. Pour calculer la moyenne, on utilisera cependant les résultats d'au moins 14 prélèvements répartis sur la période de 21 jours qui suit la période initiale.

## 5 Traitement préliminaire des produits à examiner

### Tableau résumé

Traitement des agents de surface et des détergents prêts à l'emploi, préalablement à l'essai de biodégradabilité des agents de surface anioniques et non ioniques selon le test de triage et le test de confirmation.

Produits	Traitement
1 Agents de surface anioniques	
11 Agents de surface	Aucun
12 Détergents prêts à l'emploi contenant moins de savon que d'agents de surface anioniques	Extraction à l'isopropanol
13 Détergents prêts à l'emploi contenant plus de savon que d'agents de surface anioniques	Extraction à l'isopropanol suivie de séparation du savon
2 Agents de surface non ioniques	
21 Agents de surface	Aucun
22 Détergents prêts à l'emploi ne contenant ni savon ni agents de surface anioniques	Extraction à l'isopropanol
23 Détergents prêts à l'emploi contenant du savon et/ou des agents de surface anioniques	Extraction à l'isopropanol suivie d'échange d'ions.

## 51 Extraction alcoolique

Le but de l'extraction est d'éliminer des produits commercialisés les composants insolubles et inorganiques qui peuvent, le cas échéant, perturber le test de dégradation.

Une élimination quantitative n'est pas plus nécessaire qu'un transfert quantitatif dans l'extrait des substances actives de lavage. On devrait cependant concentrer dans l'extrait au moins 90 pour cent des MBAS et/ou BIAS présents dans le produit à examiner.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour réaliser l'extraction alcoolique, l'une à l'éthanol et l'autre à l'isopropanol. La méthode à l'isopropanol convient particulièrement lorsqu'il s'agit d'extraire des quantités importantes, comme c'est le cas pour le test de confirmation.

### 511 Extraction à l'éthanol

#### 511.1 Préparation de l'échantillon

##### a. *Produits en poudre*

Préparer un échantillon représentatif de 250 g environ, soit par la méthode des quarts alternés, soit suivant la recommandation ISO n° 607.

Passer cet échantillon dans un broyeur à couteaux, type ménager, de manière que la poudre obtenue ne présente pas de grains d'une grosseur supérieure à 200 microns.

Homogénéiser convenablement la poudre, la placer dans un poudrier.

b. *Produits liquides*

Peser, à 0,1 g près, environ 40 g du produit, préalablement homogénéisé. Les placer dans le ballon décrit sous chiffre 511.2 c.

Ajouter 50 ml d'éthanol (511.2 b). Evaporer à sec au bain-marie, et en aspirant sous faible dépression les vapeurs, jusqu'à ce que deux pesées consécutives ne diffèrent pas de plus de 0,1 g. Les pesées peuvent être effectuées sur toute balance appropriée donnant une précision de 0,01 g.

## 511.2 Préparation de la solution éthanolique de base

a. *Principe*

Extraction par l'éthanol d'une quantité de produit suffisante pour entreprendre les dosages de savon, d'anioniques et/ou non ioniques, ainsi que les essais biologiques.

b. *Réactif*

Ethanol 95–96 pour cent.

c. *Appareillage*

Matériel courant de laboratoire, en particulier:

- ballon fond rond 1 litre, col court, rodage femelle 29–32,
- réfrigérant droit 400 mm, rodage mâle 29–32.
- filtre verre fritté porosité 10–20 microns (n° 4),  
fiOLE jaugée 1 litre.

## 511.3 Exécution

Placer  $40 \pm 1$  g de produit (511.1 a) dans le ballon de 1 litre, ou prendre le ballon contenant l'extrait sec préparé en 511.1 b.

Ajouter 500 ml d'éthanol (511.2 b); adapter le réfrigérant, puis faire bouillir 15 minutes à reflux, passer sur verre fritté la solution durcie, sous faible dépression et à chaud. Répéter l'opération sur le résidu du ballon 2 fois avec, chaque fois, 200 ml d'éthanol. Rassembler quantitativement les extraits et le lavage du filtre et évaporer. Redissoudre le résidu à l'eau distillée et compléter à 1 litre. Déterminer le contenu en MBAS et/ou BIAS. Une quantité appropriée est utilisée comme solution de base (1) conformément au chiffre 36.

## 512 Extraction à l'isopropanol

Calculer la quantité à mettre en œuvre à partir de la teneur en MBAS et/ou BIAS du produit commercial, de manière à obtenir un extrait de 50 g environ, suffisant pour deux tests de confirmation.

### 512.1 Appareillage

Selon l'importance de la préparation:

- Récipients, 3 à 25 l de capacité, par exemple fioles à col large et récipients émaillés.
- Broyeurs à turbine ou broyeurs à billes.
- Entonnoirs filtrants (Buchner), jusqu'à un diamètre de 30 cm.
- Fioles à vide, jusqu'à 20 l de capacité.
- Entonnoirs-séparateurs, jusqu'à 20 l de capacité.
- Ballon de distillation, jusqu'à 10 l de capacité.
- Récipients récepteurs, jusqu'à 10 l de capacité.
- Capsules en porcelaine, environ 20 cm de diamètre.
- Colonne à distiller, réfrigérants, bains-marie.

### 512.2 Réactifs

- Eau distillée, ou de pureté équivalente.
- Isopropanol, pur.
- Carbone de potassium ( $K_2CO_3$ ), chimiquement pur.
- Hydroxyde de potassium (KOH), solution à 10 pour cent.
- Sulfite de sodium ( $Na_2SO_3$ ), pur, anhydre.

### 512.3 Exécution

#### a. *Traitement préalable*

Produits solides: délayer à l'eau distillée (512.4 a) jusqu'à obtention d'une pâte fluide, afin de détruire les grains (agiter pendant 10 minutes). Pour 100 g d'eau utilisée, ajouter 60 g de carbonate de potassium et agiter jusqu'à dissolution (10 minutes).

Produits liquides ou pâteux: traiter, en principe, de la même façon que les produits solides. La partie liquide distillable au bain-marie, déterminée au cours d'un essai préalable sur 10 g de produit environ, doit être considérée comme étant la teneur en eau, même s'il y a encore des solvants organiques volatils. En fonction de la teneur en eau trouvée, la prise d'essai doit être additionnée de carbonate de potassium.

Produits acides: neutraliser les suspensions ou solutions aqueuses par la solution à 10 pour cent d'hydroxyde de potassium avant addition du carbonate de potassium.

Produits contenant du chlore actif: détruire le chlore en ajoutant du sulfite de sodium à leur suspension ou solution, avant la neutralisation. Un léger excès est sans importance.

#### b. *Extraction*

Ensuite, ajouter de l'isopropanol et agiter le tout pendant 30 minutes. Puis filtrer sous vide le mélange. Laver plusieurs fois le résidu restant sur le Buchner avec des petites quantités d'isopropanol. Transférer le filtrat, qui doit en tous cas se séparer en deux couches, dans un entonnoir-séparateur et rincer la fiole à vide



avec de l'isopropanol. Soutirer et rejeter la couche aqueuse. Filtrer sur filtre à pli la couche alcoolique supérieure et la placer dans le ballon de distillation. Distiller l'isopropanol (512.4 c) au bain-marie, le plus complètement possible. Transférer le résidu de distillation quantitativement dans une capsule en porcelaine et rincer à l'isopropanol. Concentrer le contenu de la capsule au bain-marie en agitant fréquemment. La concentration est terminée au moment où deux pesées réalisées à une heure d'intervalle diffèrent de moins de 1,0 g. Dissoudre l'extrait dans l'eau au bain-marie. Déterminer la teneur en MBAS et/ou BIAS de cette solution.

Appliquer la formule suivante:

$$\frac{\text{g ..AS dans la solution d' extrait}}{\text{g..AS dans le produit commercialisé}} \times 100 = \% \text{..AS rendement de l' extraction}$$

## 512.4 Remarques

Lors de l'exécution de l'extraction, tenir compte des indications suivantes:

- Etant donné la variété des produits de lavage et de nettoyage, il est impossible d'indiquer une proportion numérique fixe généralement valable pour la quantité d'eau et d'isopropanol qui puisse être utilement mise en œuvre pour l'essai d'un produit donné. Par expérience, on sait que les quantités nécessaires varient dans les proportions (en parties) ci-dessous:

Produit de lavage et de nettoyage	à Eau	à Isopropanol
(en poids)	(en volume)	(en volume)
1	0,5–2	1–2,5

Cependant, en principe, il n'y a pas de limites *supérieures* pour l'eau et l'isopropanol.

Plus la masse s'agglomère dans la suspension, plus grand est le besoin en eau. Il convient d'ajouter autant d'eau qu'il en faut pour qu'il n'y ait pas trace de dépôt lors de l'agitation.

La quantité utile d'isopropanol ne devrait pas être inférieure à la proportion suivante:

Produit de lavage et de nettoyage/isopropanol =  $\frac{1}{10}$

Une quantité supérieure d'isopropanol est nécessaire quand la teneur en MBAS du produit commercialisé dépasse 10 pour cent ou si, au cours de l'agitation, on constate une séparation rapide des deux phases.

- La phase aqueuse doit être saturée de carbonate de potassium. Un excès minime de ce dernier est sans importance. Si la concentration en carbonate de potassium est trop basse, ou bien la séparation des couches ne se produit pas, ou bien la phase isopropanol reste trop hydratée, ce qui perturbe le pouvoir d'extraction.
- L'isopropanol distillé contient de l'eau et peut être saturé avec le carbonate de potassium. La couche inférieure qui se sépare alors doit être éliminée. L'isopropanol restant peut être utilisé pour une nouvelle préparation d'extraction.

Les produits de distillation en provenance de traitements de produits liquides qui sont susceptibles de contenir d'autres solvants sont à rejeter.

## 52 Séparation du savon (pour essai de dégradabilité des *anioniques*)

L'essai de biodégradabilité d'un détergent commercial peut se trouver faussé, même si on utilise un extrait à l'isopropanol. Les courbes de dégradation d'un produit facilement biodégradable présentent parfois une allure similaire à celle obtenue dans le cas d'un produit difficilement dégradé (TBS). Avant de contrôler la biodégradabilité, il est alors nécessaire d'enlever de l'extrait à l'isopropanol une grande partie du savon qui peut gêner.

La présente prescription est prévue afin de pouvoir séparer de grandes quantités de savon de l'extrait à l'isopropanol, par une méthode de laboratoire. L'extrait ainsi obtenu ne sera utilisé que pour l'essai de dégradabilité et non pour d'autres séparations ou déterminations analytiques.

### 521 Principe

Dissolution dans du méthanol d'une quantité suffisante d'extrait à l'isopropanol pour disposer de 25 g de MBAS au minimum. Acidification de la solution avec de l'acide chlorhydrique afin de libérer les acides gras du savon. Addition d'eau jusqu'à ce que la proportion du méthanol et d'eau atteigne 80 à 20, puis extraction des acides gras avec de l'hexane. Rejet de l'extrait ainsi obtenu. Réalcalinisation de la phase méthanol-eau, puis concentration par évaporation jusqu'à dessiccation complète.

Utilisation du résidu sec tel quel pour l'essai de dégradation après détermination de sa teneur en MBAS.

### 522 Exécution

Dans une fiole conique de 2 l, dissoudre dans 100 ml environ de méthanol une quantité d'extrait à l'isopropanol contenant au minimum 30 g de MBAS en chauffant modérément. Après avoir ajouté en tout 800 ml de méthanol, ajouter 5 à 10 gouttes d'une solution de bleu de bromophénol (à 0,04 pour cent) et amener le pH à 3 (coloration jaune) par addition d'acide chlorhydrique 2 n [solution de bleu de bromophénol: dissoudre 0,4 g de bleu de bromophénol dans 200 ml d'éthanol à 96 pour cent et ajouter de l'eau distillée pour porter le volume à 1000 ml]. Compléter avec de l'eau distillée pour porter au total le volume à 1000 ml, compte tenu du volume d'acide chlorhydrique ajouté.

Pour extraire les acides gras, placer la solution dans une ampoule à décanter de dimension appropriée, et l'agiter une fois avec 300 ml et deux fois avec 200 ml d'n-hexane. L'extraction peut aussi s'effectuer dans plusieurs petites ampoules à décanter. S'il se forme des couches intermédiaires troubles, les ajouter à la phase inférieure lors des deux premières extractions, et à la phase supérieure lors de la dernière

extraction. En cas de très forte teneur en savon, si le volume de solvant ne suffit pas pour assurer la dissolution et l'extraction, utiliser des quantités plus importantes d'n-hexane.

Rassembler les fractions d'n-hexane et les laver avec 200 ml d'un mélange de méthanol et d'eau (dans la proportion de 80 à 20).

Laisser les couches intermédiaires troubles dans la phase d'n-hexane et les jeter.

Réunir les fractions méthanol/eau et en porter le pH à 9 par addition de lessive de soude 1 n en vérifiant à la phénolphthaléine. Concentrer la solution au bain-marie jusqu'à évaporation du méthanol. Dissoudre de nouveau l'extrait dans l'eau au bain-marie. Déterminer la teneur en MBAS de cette solution par la méthode précédemment décrite.

## **53 Séparation des agents de surface non ioniques**

### **531 Principe**

Cette méthode s'applique différemment selon qu'il s'agit de détergents liquides et pâteux d'une part, et de détergents en poudre, d'autre part. Après adjonction de méthanol ou de méthanol et d'eau, et après extraction du précipité de sels inorganiques et de dérivés de la cellulose, les produits liquides et pâteux sont soumis à un échangeur d'ions. On peut ainsi séparer tous les constituants ioniques du détergent. Le filtrat ne contient que les éléments non ioniques que l'on récupère par évaporation.

On prépare, tout d'abord, un extrait à l'isopropanol à partir des produits en poudre. Cet extrait est concentré par évaporation, additionné de méthanol et introduit dans l'échangeur d'ions. L'éthanol peut être utilisé au lieu de méthanol.

### **532 Appareillage**

- bechers de 3000 ml
- bechers de 600 ml
- agitateur à pales
- fiole à vide de 5000 ml
- Buchner en porcelaine de 185 mm de diamètre
- flacon à large col de 5000 ml
- entonnoir-séparateur de 5000 ml
- échangeur à colonnes:
  - pour l'échangeur de cations:  
colonne standard de 40 mm de diamètre et 500 mm de hauteur munie d'une embouchure conique et d'un robinet d'arrêt.
  - pour l'échangeur d'anions:  
colonne analogue à celle de l'échangeur de cation, mais avec 50 mm de diamètre et 500 mm de hauteur.
- bain-marie
- évaporateur rotatif
- étuve.

### 533 Réactifs

De l'eau distillée ou d'une qualité équivalente doit être utilisée.

- Méthanol, pur
- Isopropanol, pur
- Carbonate de potassium, pur
- Résine pour échange de cations Dowex 50, WX2, maille 50–100
- Résine pour échange d'anions Dowex 21, K, maille 50–100
- Solution d'acide chlorhydrique à 10 pour cent (1 volume d'acide concentré pour 2 volumes d'eau)
- Solution méthanolique d'acide chlorhydrique à 10 pour cent: 250 ml d'acide chlorhydrique concentré + 750 ml de méthanol
- Solution de soude caustique à 5 pour cent.

### 534 Préparation des colonnes d'échange

#### 534.1 Colonne d'échange de cations

Faire passer un nouvel échantillon de résine échangeuse de la forme  $\text{Na}^+$  à  $\text{H}^+$  au moyen d'acide chlorhydrique comme suit:

Ajouter 1000 ml d'échangeur de cations à 1000 ml de solution méthanolique d'acide chlorhydrique dans un becher et agiter pendant 30 minutes. Décantier la plus grande partie du liquide, le remplacer par 1000 ml d'une solution d'acide chlorhydrique et agiter de nouveau pendant 30 minutes. Filtrer la résine sur buchner et rincer à l'eau jusqu'à ce que le produit obtenu ne contienne aucune trace de chlorure.

Transférer par entraînement au méthanol 500 ml de résine dans la colonne de l'échangeur de cations, préalablement munie, à sa partie inférieure, d'un tampon de laine de verre. Laver à nouveau avec 500 ml de méthanol. Le lit de résine doit être constamment recouvert de liquide.

#### 534.2 Colonne d'échange d'anions

Faire passer un nouvel échantillon de résine échangeuse de la forme chlorure à la forme OH à l'aide de soude caustique comme suit:

Pour purifier le produit obtenu, ajouter 750 ml de solution méthanolique d'acide chlorhydrique à 750 ml de résine dans un becher et agiter pendant 30 minutes. Soutirer l'acide, le remplacer par une solution d'acide chlorhydrique et agiter à nouveau pendant 30 minutes.

Après décantation, transférer la résine dans la colonne d'échange d'anions au moyen d'eau, laver avec 1000 ml d'eau et régénérer la résine à l'aide de 2000 ml de soude caustique à 5 pour cent. Laver ensuite avec de l'eau jusqu'à neutralité à la phénolphaléine (incolore). Enfin, rincer avec 1000 ml de méthanol.

Le changement de solvant, en particulier lorsque l'on remplace l'eau par du méthanol, provoque dans le lit de l'échangeur la formation de bulles d'air qui peuvent être facilement éliminées comme suit:

Fermer la colonne de l'échangeur dès que la quantité de méthanol ajoutée est telle que le lit de l'échangeur soit recouvert d'une couche de plusieurs centimètres de solvant, agiter vigoureusement et retourner la colonne. Répéter cette opération plusieurs fois. Les bulles d'air adhérant aux particules de résine se détachent et montent à la surface. L'application de cette méthode est recommandée pour les deux colonnes de l'échangeur.

Une fois effectuées les préparations décrites ci-dessus, les colonnes sont alors prêtes à fonctionner. Réunir solidement les deux colonnes par des bouchons en caoutchouc, la colonne d'échange d'anions étant placée au-dessus de la colonne d'échange de cations. Ouvrir en grand le robinet de la colonne d'anions. Le contrôle du débit se fait au moyen du robinet de la colonne de cations.

## **535 Procédure**

### **535.1 Produits liquides et pâteux**

L'échantillon doit contenir 30 grammes environ d'agent de surface non ionique. Dans le cas de produits liquides, ajouter 2000 ml de méthanol à l'échantillon dans un becher de 5000 ml et agiter le mélange pendant 30 minutes. Dans le cas de produits pâteux, délayer l'échantillon en ajoutant une quantité d'eau chaude aussi faible que possible. Ajouter ensuite 2000 ml de méthanol et agiter le mélange pendant 30 minutes. Séparer le précipité (sels et dérivés de la cellulose) qui peut éventuellement se former. Faire passer le filtrat dans l'échangeur à raison de 10 ml par minute environ. Rincer les colonnes avec 1500 ml de méthanol au total et les laisser parfaitement égoutter. Réduire le volume du filtrat (3 ou 4 litres) au bain-marie ou dans l'évaporateur rotatif jusqu'à ce qu'il puisse être placé, après rinçage au méthanol, dans un becher de 600 ml où il est amené à sec. Sécher dans l'étuve à 100 °C jusqu'à ce que les pesées de contrôle effectuées toutes les heures ne diffèrent que de 1 gramme au maximum.

### **535.2 Produits en poudre**

Dissoudre un échantillon de détergent contenant 30 grammes environ d'agent de surface non ionique dans un flacon d'une capacité de 5000 ml, en utilisant une quantité d'eau telle que le mélange, une fois agité, ait une faible viscosité. Utiliser à cet effet 2 à 3 litres d'eau environ. Le volume est noté. Agiter pendant 15 minutes, ajouter 1500 ml d'isopropanol et agiter à nouveau le mélange pendant 15 minutes. Ajouter alors 60 grammes de carbonate de potassium par 100 ml d'eau et agiter à nouveau pendant 30 minutes.

Filtrer le mélange sous vide à l'aide d'un filtre à filtration rapide. Rincer le flacon et l'entonnoir avec une petite quantité d'isopropanol. Arrêter l'opération si on obtient une trop grande quantité de filtrat et vider le contenu du flacon à filtrer dans l'entonnoir-séparateur de 5000 ml. Continuer la filtration, si nécessaire après la mise en place d'un nouveau filtre. Transférer le filtrat dans l'entonnoir-séparateur. Après séparation des phases, soutirer la phase inférieure et éliminer celle-ci. Réduire le volume de l'isopropanol par évaporation jusqu'à 300 ml environ. Laisser dans la solu-

tion le précipité qui peut éventuellement se former. Ajouter 1000 ml de méthanol et agiter, pendant une courte durée, la solution ou le mélange obtenu. Traiter ensuite la solution ainsi qu'il est décrit sous chiffre 535.1 ci-dessus.

### **536 Essai de l'agent de surface non ionique isolé**

Cet essai intervient lors de la préparation de la solution d'agent de surface (10 mg/l) qui est nécessaire pour l'essai de biodégradabilité. La solution est analysée conformément à la méthode d'analyse des traces utilisée pour les agents non ioniques (cf. ch. 7).

### **537 Note**

Les quantités de résine utilisées ont une capacité effective de 300 meq environ, ce qui permet d'éliminer 100 grammes d'alkylbenzène sulfonate ou 80 grammes de savon. Déterminer par analyse des détergents devant faire l'objet des essais de biodégradabilité si la capacité disponible est suffisante pour la quantité d'agent de surface ionique contenue dans le détergent.

### **538 Régénération des résines utilisées pour l'échange d'ions**

Les échangeurs doivent être régénérés après usage. Séparer les deux colonnes et traiter chacune d'elles comme suit:

#### **538.1 Colonne de cations**

La colonne de cations égouttée ainsi qu'il est décrit sous chiffre 534.1 ci-dessus est remplie d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 pour cent d'où l'air est éliminé en retournant et agitant la colonne fermée selon la méthode décrite sous chiffre 534.2. Laver la colonne à l'aide de 1 litre d'acide chlorhydrique environ en utilisant un débit de 10 ml/minute. Laver la colonne à l'eau jusqu'à ce que le liquide sortant soit exempt de chlorure. Ajouter 500 ml de méthanol pour obtenir un milieu méthanolique. Les bulles d'air sont éliminées de la façon décrite sous chiffre 534.2 ci-dessus.

#### **538.2 Colonne d'anions**

La colonne d'anions égouttée de la façon décrite sous chiffre 534.1 est remplie avec la solution méthanolique d'acide chlorhydrique à 10 pour cent. L'air est éliminé de la même façon que pour la colonne de cations. Verser 1 litre environ de la solution méthanolique d'acide chlorhydrique dans la colonne à raison de 10 ml/minute environ. Rincer en utilisant tout d'abord un litre de méthanol puis de l'eau jusqu'à élimination de toute trace de chlorure. Transférer à un débit constant 2 litres de solution de soude caustique à 5 pour cent dans la colonne, puis laver à l'eau jusqu'à ce qu'il

n'y ait plus de soude caustique (la phénolphtaléine doit être incolore). Pour obtenir un milieu méthanolique, ajouter 1 litre de méthanol. Les bulles d'air doivent être éliminées de la façon décrite sous chiffre 534.2 ci-dessus.

La durée de vie de l'échangeur d'anions est limitée lorsque la résine se présente sous la forme OH. Les résines ne doivent pas demeurer sous cette forme pendant plus de deux jours. En cas de stockage de plus longue durée, il est recommandé d'utiliser la forme plus stable du chlorure.

## **6 Dosage des agents de surface anioniques (MBAS)**

### **61 Principe**

Les sulfonates d'alkylbenzène, les sulfates d'acides gras et d'autres combinaisons appartenant au groupe des MBAS forment avec le bleu de méthylène des complexes qui, agités avec du chloroforme, le pH étant d'environ 10, sont extraits de la phase aqueuse, alors que le bleu de méthylène en excédent demeure dans ladite phase. Après avoir lavé l'extrait de chloroforme avec une solution acidifiée de bleu de méthylène, on détermine par photométrie le complexe de bleu de méthylène resté dans le chloroforme.

La méthode de détermination se fonde dans une large mesure sur celle qu'ont mise au point J. Longwell et W. D. Maniece (1955).

### **62 Champ d'application, perturbations**

Pour des teneurs de plus de 0,1 mg de MBAS, la détermination donne des résultats auxquels on peut se fier.

J. Longwell et W. D. Maniece (1955) ont étudié la perturbation due à la présence de quelques ions inorganiques: il n'y a pas d'influence jusqu'à une dose de 10 mg Cl<sup>-</sup> de chlorure et de 1,4 mg N de nitrate dans l'échantillon.

### **63 Réactifs et appareils**

- dodécylbenzène-sulfonate de méthyle (Merck)
- lessive de potasse éthanolique 0,1 n
- éthanol pur
- acide sulfurique 1 n
- solution de phénolphtaléine:  
On dissout 1 g de phénolphtaléine dans 50 ml d'éthanol et ajoute, en agitant régulièrement, 50 ml d'eau. En cas de précipitation, on procède à une filtration.
- Solution tampon de phosphate: 10 g de biphosphate sodique (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) p. a. ou 12,5 g de biphosphate sodique hydraté (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O) p. a. sont dissous dans 900 ml d'eau déminéralisée. La solution est portée à un pH de 10 avec de l'hydroxyde de sodium et complétée à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Solution de bleu de méthylène: 0,35 g de bleu de méthylène sont dissous dans 1000 ml d'eau déminéralisée. Cette solution doit être parfaitement claire et reposer

au moins 24 heures avant d'être utilisée. Afin de contrôler si le bleu de méthylène est utilisable, on prépare un échantillon pour l'essai à blanc avec 100 ml d'eau déminéralisée et 10 ml de solution tampon de phosphate; puis on procède selon les prescriptions. L'extinction de l'extrait de chloroforme doit, à 650 nm, donner une valeur de 0,030 au plus, l'épaisseur de la couche étant de 20 mm. Si cette valeur est dépassée, la solution de bleu de méthylène doit être purifiée selon le procédé suivant: en ajoutant, goutte à goutte, de la soude caustique p. a. à 10 pour cent, on porte la solution à un pH d'environ 11. Ensuite, on extrait dans un entonnoir-séparateur avec 50 ml de chloroforme en tournant et retournant prudemment pendant 1 minute (ne pas agiter); puis, on laisse reposer jusqu'à ce que les phases se soient bien séparées et on retire la phase de chloroforme. On répétera cette opération jusqu'à ce que le chloroforme ne soit plus que légèrement teinté de rose. Après, on neutralise la solution de bleu de méthylène avec de l'acide sulfurique en portant le pH à 7. Avec cette solution de bleu de méthylène purifiée, on prépare un nouvel échantillon pour l'essai à blanc afin de déterminer si l'extinction maximum admise n'est plus dépassée. Lorsque, au contraire, il y a dépassement, il y a lieu d'examiner si du bleu de méthylène d'autre provenance ne convient pas mieux.

- Chloroforme p. a: le chloroforme utilisé peut être récupéré et régénéré par distillation sur de la chaux calcinée ou sur du pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ). Pour le conserver, on ajoutera après la distillation 1 pour cent en volume d'éthanol absolu.
- Acide sulfurique p. a: à 3,2 pour cent en volume.
- Entonnoir-séparateur d'une contenance de 250 et 500 ml, muni d'un bouchon en verre et d'un cône pointu.
- Ballon fond rond de 250 ml, avec rodage et réfrigérant.

## 64 Exécution

L'échantillon à examiner doit contenir au moins 0,02 et au plus 0,12 mg de MBAS. Une portion d'échantillon de 100 ml est introduite dans un entonnoir-séparateur. Le cas échéant, on se servira d'une quantité moindre, complétée à 100 ml avec de l'eau déminéralisée. En même temps, on préparera un échantillon pour l'essai à blanc avec 100 ml d'eau déminéralisée, ainsi qu'un standard contenant entre 0,02 et 0,12 mg de MBAS et dont le volume sera porté à 100 ml avec de l'eau déminéralisée; ce standard doit servir à contrôler la courbe d'étalonnage. On ajoutera à toutes ces préparations, en tournant et retournant plusieurs fois, 10 ml de solution tampon de phosphate. Ensuite, en se servant d'une pipette, on ajoute 5 ml de solution de bleu de méthylène et, après avoir tourné et retourné brièvement, 50 ml de chloroforme. Le mélange est agité pendant une minute exactement (chronomètre); durant cette opération, on évitera, autant que possible, qu'il ne se forme une émulsion. Après que la phase de chloroforme se sera déposée, on la laisse s'écouler dans un second entonnoir-séparateur. En inclinant et en agitant légèrement, on réunira, avant la séparation de la phase de chloroforme, à la fraction principale de celle-ci, les gouttes de chloroforme collées aux parois ou nageant à la surface. De plus, en brassant avec un fil de fer galvanisé, recourbé à l'angle droit, on détruira la couche intermédiaire qui aurait pu se former. Ce qui reste de cette couche devra être séparé en même temps que la



phase de chloroforme. Le second entonnoir-séparateur doit, avant de recevoir le chloroforme provenant du premier, contenir 110 ml d'eau déminéralisée, 5 ml de solution de bleu de méthylène et 1 ml d'acide sulfurique à 3,2 pour cent en volume. La phase de chloroforme provenant du premier entonnoir est agitée énergiquement pendant une minute avec cette solution de lavage. Après s'être déposée, la couche de chloroforme est filtrée à travers un entonnoir muni d'un tampon d'ouate dans un récipient pouvant être bouché. D'éventuelles gouttes de chloroforme doivent être réunies à la fraction principale selon l'instruction donnée ci-dessus.

On effectuera la mesure à 650 nm ou avec un filtre correspondant en se servant comme référence de l'échantillon pour l'essai à blanc.

#### *Etablissement de la courbe d'étalonnage*

On introduit avec une pipette de pesée 400–450 mg de dodécylbenzène-sulfonate de méthyle à 0,1 mg près dans un ballon fond rond de 250 ml, avec rodage, et on y ajoute 50 ml de lessive de potasse éthanolique et quelques perles de verre. Après mise en place d'un réfrigérant, on cuit le mélange pendant une heure. Après refroidissement, on rince le réfrigérant et le rodage avec 30 ml d'éthanol et on y ajoute ce liquide de rinçage au contenu du ballon. Ensuite, on titre la solution avec de l'acide sulfurique 1 n jusqu'à décoloration à la phénolphthaléine, transvase la solution neutre dans une fiole jaugée de 1000 ml, complète avec de l'eau distillée jusqu'à la marque de la fiole et mélange le tout.

A partir de cette solution mère, on procède à une seconde dilution: on prélève 25 ml, les transvase dans une fiole jaugée de 500 ml, complète jusqu'à la marque avec de l'eau distillée et mélange le tout.

Cette solution de référence contient par millilitre

$$\frac{E \times 1,023}{20000} \text{ mg MBAS, où } E \text{ représente la prise d'essai en mg.}$$

En vue d'établir la courbe d'étalonnage, on préparera une série de standards dont la teneur en MBAS variera entre 0,02 et 0,12 mg. Pour la détermination et la mesure, on s'en tiendra exactement à l'instruction donnée.

## **65 Calcul**

$$\text{mg MBAS/l} = \text{mg MBAS (échantillon à analyser)} \times \frac{1000}{\text{ml (échantillon à analyser)}}$$

## **66 Indication des résultats**

Les agents de surface anioniques (MBAS) doivent être indiqués à un dixième de mg près.

## 7 Dosage des agents de surface non ioniques (BIAS)

### 71 Principe

Les agents de surface sont extraits du milieu et isolés, la prise d'essai devant contenir de 250 à 800 microgrammes d'agents de surface non ioniques.

Les agents de surface sont dissous dans de l'acétate d'éthyle.

Après séparation des phases et évaporation du solvant, les agents de surface non ioniques mis en solution aqueuse sont précipités par le réactif de Dragendorff modifié ( $\text{KBi I}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{acide acétique}$ ).

Le précipité est séparé par filtration, lavé à l'acide acétique, et dissous dans le tartrate d'ammonium. Le bismuth en solution est titré par potentiométrie à pH 4-5 par une solution de pyrrolidine-dithiocarbamate avec une électrode indicatrice en platine poli et une référence au calomel ou à l'argent-chlorure d'argent.

Le résultat de la titration est multiplié par le facteur empirique 54, correspondant au produit étalon, nonylphénol éthoxylé à 10 moles d'oxyde d'éthylène. Le produit étalon Marlophen 810 est disponible chez Chemische Werke Hüls, Marl, République fédérale d'Allemagne.

### 72 Champ d'application

La méthode est applicable à des agents de surface commerciaux non ioniques de types alkylphénols éthoxylés ou alcools éthoxylés, contenant de 6 à 30 groupes d'oxyde d'éthylène.

Elle convient pour l'exploitation des résultats du test de triage et du test de confirmation et pour le dosage des produits présents à l'entrée et à la sortie des stations d'épuration et dans les eaux de surface.

Les agents de surface anioniques, présents dans des proportions jusqu'à 10 fois supérieures, ne gênent pas. Les agents de surface cationiques titrent en même temps. Ils doivent, le cas échéant, être éliminés par des résines échangeuses d'ions.

### 73 Réactifs et appareils

Tous les réactifs doivent être de pureté analytique. Leurs solutions doivent être préparées avec de l'eau déionisée.

- Acétate d'éthyle pur, fraîchement distillé,
- Carbone acide de sodium  $\text{NaHCO}_3$ ; p.a.
- Acide chlorhydrique dilué (20 ml  $\text{HCl}$  p.a. par litre).
- Méthanol, p.a. fraîchement distillé, conservé en flacon de verre.
- Solution de pourpre de bromocrésol – 0,1 g de colorant dissous dans 100 ml de méthanol.
- Réactif de précipitation: le réactif de précipitation est un mélange de deux volumes de solution A avec un volume de solution B. Le mélange doit être conservé dans un flacon de verre brun. Il est utilisable pendant une semaine environ.

*Solution A:* Dissoudre 1,7 g de nitrate de bismuth, basique, p.a., ( $\text{BiO} \times \text{NO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ) dans 20 ml d'acide acétique et compléter à 100 ml avec de l'eau. Par ailleurs dissoudre 65 g d'iodure de potassium p.a. dans environ 200 ml d'eau. Réunir les deux solutions dans un ballon jaugé de 1000 ml, ajouter 200 ml d'acide acétique et compléter avec de l'eau jusqu'à la marque. Cette solution se conserve environ une semaine.

*Solution B:* Dissoudre 290 g de  $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  dans un litre d'eau.

- Acide acétique 99–100 pour cent (ne pas utiliser d'acide de concentration inférieure à 99%).
- Solution de tartrate d'ammonium: mélanger 12,4 g d'acide tartrique p.a. et 12,4 ml de solution ammoniacale p.a. ( $d = 0,910$ ) et porter à 1000 ml avec de l'eau (ou une quantité équivalente de tartrate d'ammonium p.a. dissous dans 1000 ml d'eau).
- Solution ammoniacale diluée (1%).
- Tampon acétate standard: placer 40 g d'hydroxyde de sodium p.a. dans un ballon jaugé de 1 litre et dissoudre avec 500 ml environ d'eau. Ajouter 120 ml d'acide acétique. Après mélange et refroidissement, compléter à 1000 ml avec de l'eau.
- Solution de dithiocarbamate de pyrrolidine (abréviation «carbate»). Dissoudre 103,0 mg de pyrrolidine dithiocarbamate de sodium ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans environ 500 ml d'eau, ajouter 10 ml d'alcool amylique normal p.a. et 0,5 g  $\text{NaHCO}_3$  et compléter à 1000 ml avec de l'eau.
- Solution étalon de sulfate de cuivre (pour contrôle de facteur de la solution carbate).

Solution mère: Dissoudre 1,249 g de sulfate de cuivre pour analyse ( $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) dans environ 200 ml d'eau, ajouter 50 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  normal et compléter à 1000 ml avec de l'eau. Ne pas utiliser de cristaux efflorescents.

Solution étalon: Placer 50,0 ml de la solution mère et 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  normal dans un ballon de 1 litre. Compléter à 1 litre avec de l'eau.

- Chlorure de sodium p.a.
- Résine pour échange de cations Dowex 50 WX2 (forme H), maille 50–100.
- Appareil d'extraction pour les agents de surface (voir fig. 5).  
Le diamètre du fritté doit être le même que celui de l'ampoule.
- Entonnoir-séparateur de 250 ml.
- Système d'agitation magnétique avec barreau de 25–30 mm.
- Creuset de Gooch, diamètre de la surface perforée 25 mm: type G 4.
- Filtre rond en fibre de verre, diamètre 27 mm (n° 6 de Schleicher et Schüll ou 934 AH de Rieve-Angel = Whatman GF/A).
- 2 fioles à vide avec tulipe et manchette de caoutchouc pour creuset filtrant, volume 500 et 250 ml.
- Potentiomètre enregistreur avec chaîne d'électrode platine poli avec référence au calomel ou à l'argent-chlorure d'argent, zone d'utilisation 250 mV, burette automatique 20–25 ml.
- Colonne échangeuse d'ions, capacité 10 ml.

**74 Exécution****741 Extraction et récupération de l'agent de surface non ionique**

Filtrer la prise d'essai sur papier filtre rapide.

Introduire dans l'appareil d'extraction un volume de solution contenant de 250 à 800 microgrammes d'agent de surface non ionique.

Ajouter 100 grammes de chlorure de sodium et 5 g de bicarbonate de sodium par litre de capacité de l'appareil d'extraction pour améliorer l'extraction.

Si le volume de la prise d'essai dépasse 500 ml, ajouter le sel sous forme solide. Il se dissoudra au cours de l'aération.

Si le volume est inférieur à 500 ml, dissoudre le sel dans environ 400 ml d'eau, et ajouter à la solution.

Compléter le volume jusqu'au robinet de vidange supérieur.

Ajouter précautionneusement 100 ml d'acétate d'éthyle sur la couche aqueuse dans l'appareil à 1 litre, 200 ml dans l'appareil à 5 litres.

Remplir aux 2/3 environ avec de l'acétate d'éthyle le flacon laveur de gaz (azote ou air).

Envoyer un courant gazeux dans l'appareil à un débit de 50–60 l/h (le contrôle par débit-mètre est recommandé). Au début de l'opération, le débit de gaz doit être augmenté progressivement puis réglé pour que les phases restent visiblement séparées. On minimise ainsi le mélange des phases et la dissolution de l'acétate d'éthyle. Arrêter le courant gazeux après 5 minutes.

Si plus de 20 pour cent du volume de la phase organique se sont dissous dans l'eau, recommencer l'essai en faisant particulièrement attention au débit de gaz.

Transférer la phase organique dans l'entonnoir-séparateur. Séparer la phase aqueuse et la replacer dans l'extracteur. Filtrer la phase d'acétate d'éthyle à travers un filtre rapide sec et la recueillir dans un becher de 250 ml.

Recommencer l'extraction avec 100 ml ou 200 ml d'acétate d'éthyle et envoyer à nouveau l'azote ou l'air pendant 5 minutes. Transférer la phase organique dans le même entonnoir-séparateur que précédemment. Rincer l'extracteur, l'entonnoir-séparateur et le filtre avec environ 20 ml d'acétate d'éthyle. Jeter la phase aqueuse et faire passer la phase organique sur le même filtre.

Evaporer la phase organique au bain-marie sous la hotte, jusqu'à siccité. Il est recommandé d'envoyer pendant l'évaporation un léger courant d'air sur la surface du solvant pour accélérer l'évaporation.

**742 Séparation des agents de surface cationiques**

Cette méthode ne doit être appliquée qu'en présence d'agents de surface cationiques. Ceux-ci interfèrent dans la précipitation et se comportent comme des non ioniques. De ce fait, ils doivent être séparés.

Reprendre l'extrait sec par 20 ml de méthanol environ. Faire passer cette solution sur une colonne échangeuse d'ions remplie de 10 ml d'échangeur cationique à larges po-

res Dowex 50 WX2, forme H. Régler la vitesse du passage pour avoir un goutte à goutte rapide. Rincer avec 50–60 ml de méthanol.

Si on sait que l'agent de surface contient 25, ou plus de 25 groupes d'oxyde d'éthylène, remplacer le méthanol par un mélange de 80 pour cent de méthanol et 20 pour cent de chlorure de méthylène. Ce mélange est plus efficace que le méthanol seul.

Evaporer à sec sur bain-marie la solution méthanolique après passage dans l'échangeur de cations.

Régénérer l'échangeur de cations avant chaque emploi avec une solution d'acide chlorhydrique à 5 pour cent dans le méthanol. Rincer au méthanol jusqu'à absence de réaction acide au rouge de méthyle. Conserver la résine dans du méthanol.

### **743 Précipitation et filtration**

Reprendre le résidu sec 741 ou 742 avec 5 ml de méthanol. Ajouter 40 ml d'eau et 0,5 ml d'acide chlorhydrique dilué (1%); agiter la solution avec le système magnétique.

Dans la solution ainsi préparée, verser 30 ml de réactif de précipitation placés dans une éprouvette graduée. Le précipité se forme en poursuivant l'agitation. Arrêter l'agitation au bout de 10 minutes et laisser reposer encore au moins 5 minutes.

Filtrer sur creuset de Gooch, garni d'un filtre en fibre de verre préalablement humecté de 2 ml d'acide acétique, et essorer. Rincer soigneusement le becher, le barreau magnétique et le creuset avec 40 à 50 ml d'acide acétique. Il n'est pas nécessaire de transférer quantitativement le précipité adhérent au becher, étant donné que la titration est faite dans ce même becher, et que le précipité restant est alors dissous.

### **744 Dissolution du précipité**

Dissoudre le précipité dans le creuset à filtre. Afin d'éviter les projections de solution dans la fiole à vide, on place le creuset dans une allonge de verre sur la fiole à vide de 250 ml.

Dissoudre le précipité en ajoutant une solution chaude de tartrate en trois fractions de 10 ml chacune. Transférer le contenu de la fiole à vide dans le becher de précipitation. Ajouter, en faisant couler le long de ses parois, 20 ml de solution de tartrate pour dissoudre le reste du précipité.

Rincer soigneusement le creuset, l'allonge et la fiole à vide avec 100-150 ml d'eau, et verser cette eau dans le becher de précipitation.

### **745 Titration**

Agiter la solution avec le système d'agitation magnétique, ajouter quelques gouttes de pourpre de bromocrésol et la solution ammoniacale diluée (1%) jusqu'au virage au violet (la solution très acidifiée par les restes d'acide acétique provenant du lavage doit être ramenée à une faible acidité).

Ajouter 10 ml de tampon acétate standard, introduire les électrodes et titrer, la pointe de la burette étant immergée, par potentiométrie avec la solution de «carbate».

vitesse de titration 2 ml/minute avance du papier environ 2 cm/minute.

Utiliser comme point final le point d'intersection des tangentes tracées sur les deux branches de la courbe de potentiel. Si l'on observe un aplatissement du point d'inflexion, on revient aux conditions normales par un nettoyage soigneux de l'électrode de platine.

#### 746 Essai à blanc

Parallèlement à la détermination (743) effectuer un essai à blanc de la procédure complète, avec 5 ml de méthanol et 40 ml d'eau, selon le processus indiqué. Il doit utiliser moins de 1 ml de solution titrée de mesure sinon la pureté des réactifs doit être vérifiée, spécialement en ce qui concerne les métaux lourds. La consommation de réactif c interviendra dans le calcul. Elle peut être abaissée par un bref chauffage du papier en fibres de verre (5 minutes à 500° C).

#### 747 Contrôle du facteur de la solution de carbate

Au début de chaque série ou chaque jour, avant d'effectuer les dosages, titrer sur 10 ml de solution de sulfate de cuivre, après addition de 100 ml d'eau et 10 ml de tampon acétate standard. Soit a ml consommés. Calculer alors le facteur f selon l'équation:

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

Multiplier tous les résultats de titration par ce facteur f.

#### 75 Calcul

Etant donné que chaque agent de surface non ionique a un facteur correctif qui dépend de la longueur de la chaîne oxyde d'éthylène, se rapporter à une substance de référence. Le nonylphénol avec 10 oxydes d'éthylène (abréviation NP 10) a été choisi. Pour ce corps, on a obtenu empiriquement un facteur de correction de 54. On obtient ainsi la quantité d'agent de surface en microgrammes, exprimée en NP 10, contenue dans la prise d'essai. On a ainsi:

$$\begin{aligned} \text{microgrammes d'agent de surface non ioniques} &= 54 (b-c) f. \\ \text{mg d'agent de surface non ionique} &= \frac{0,054(b-c)f.}{x} \end{aligned}$$

où

b = ml de «carbate» consommés

c = ml de «carbate» pour l'essai à blanc

f = facteur du «carbate».

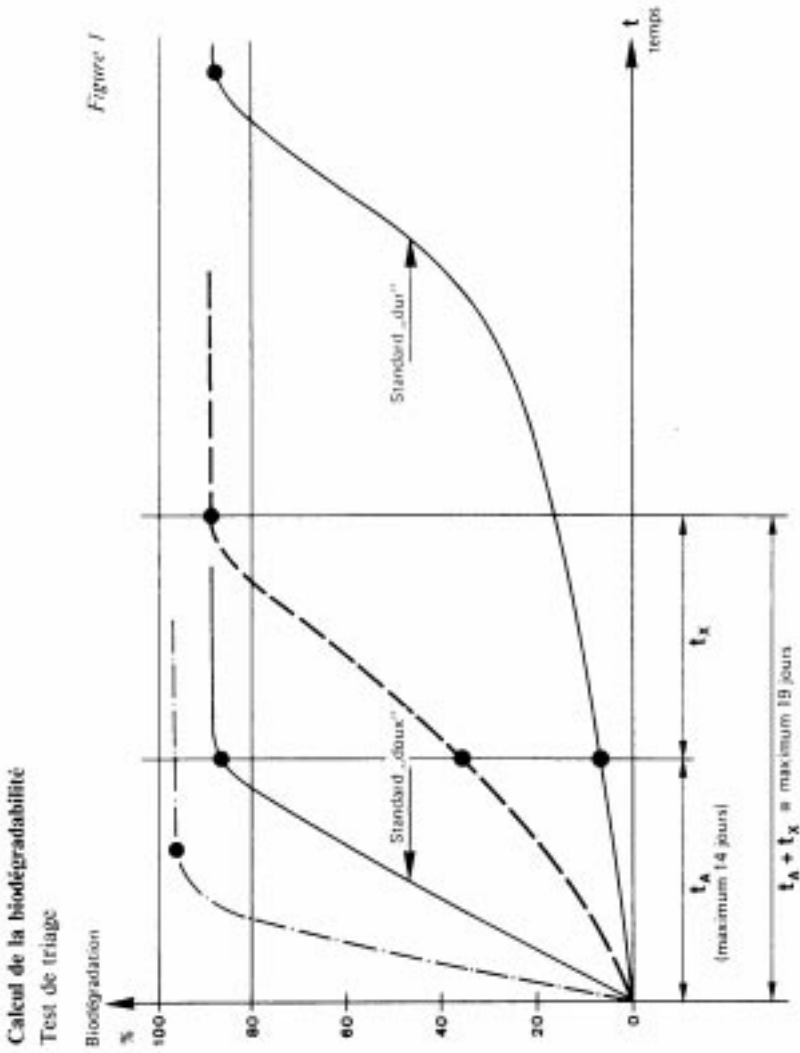
x = prise d'essai en litres.

**76 Indication des résultats**

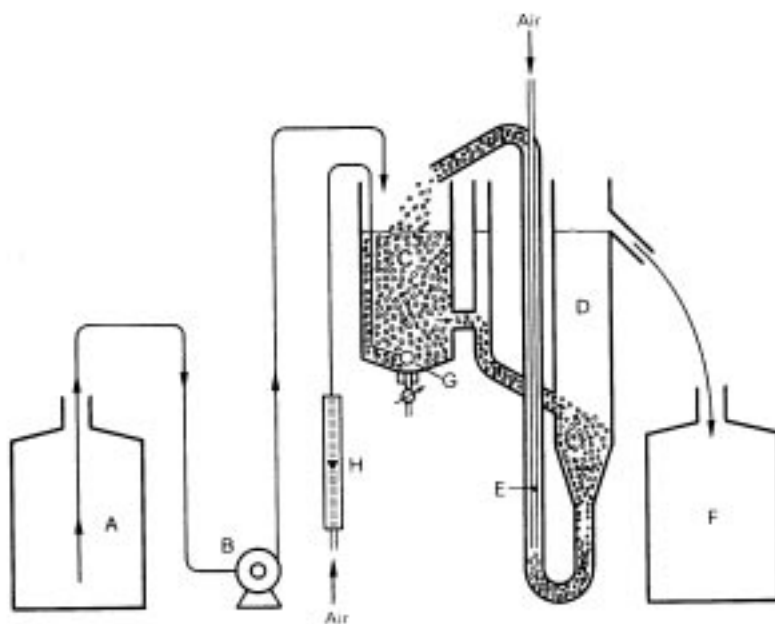
Exprimer les résultats en mg de produit standard par litre de solution, de la manière suivante:

Moins de 1 mg/l avec deux décimales

Au-dessus de 1 mg/l avec une décimale.





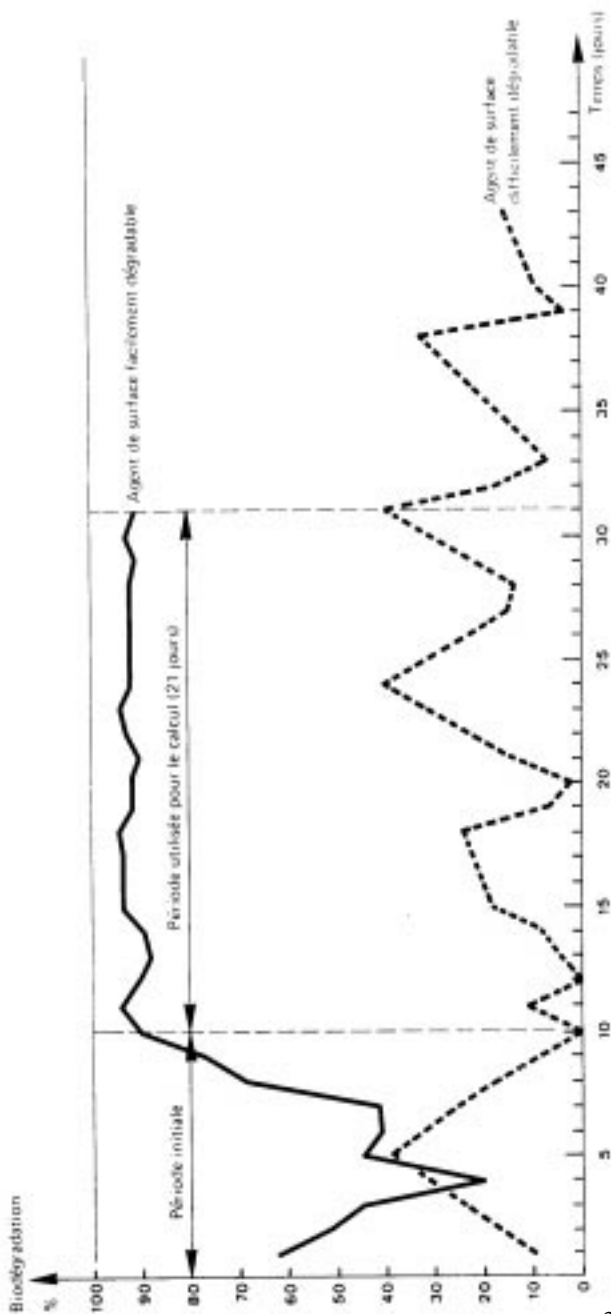


- A Récipient de stockage
- B Pompe doseuse
- C Bac d'aération (capacité 3 l)
- D Séparateur
- E Pompe à air comprimé
- F Collecteur
- G Aérateur
- H Débitmètre à air



**Calcul de la biodégradabilité**  
 Test de confirmation

Figure 4



Appareil d'extraction des agents de surface

Figure 5

