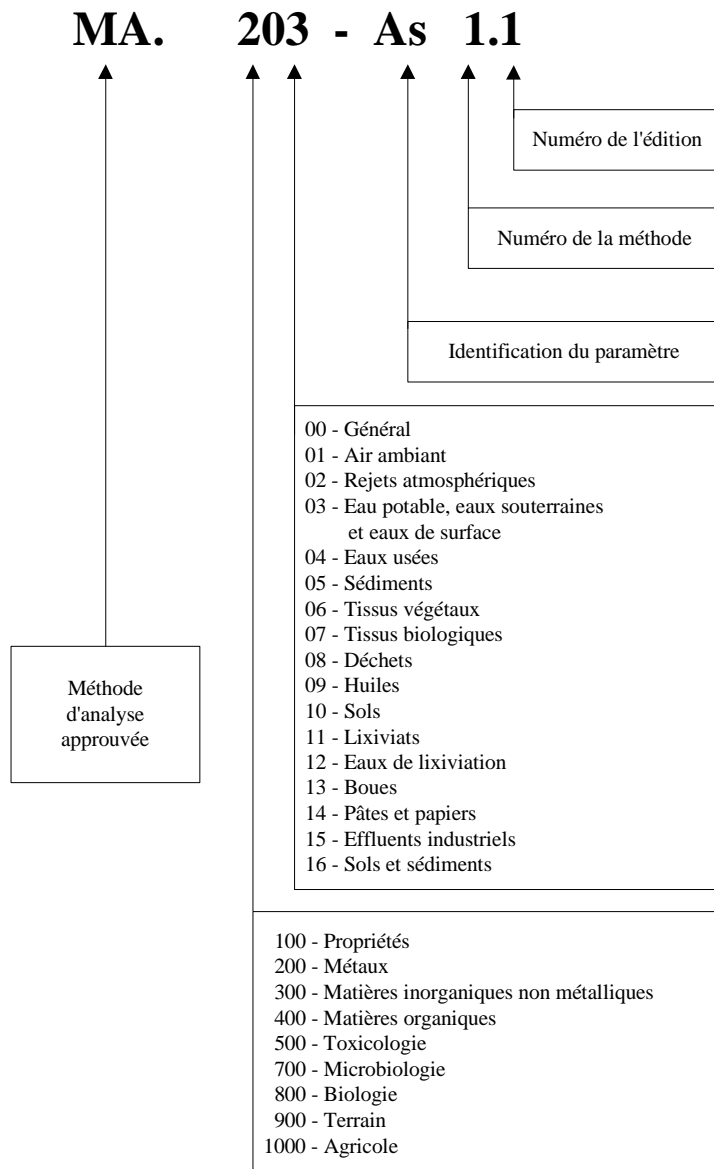


MA. 400 – Surf.-ni 1.0
Édition : 2003-10-22

Méthode d'analyse
Détermination des surfactants non ioniques :
méthode colorimétrique

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 22 octobre 2003

Historique de la méthode

Cette méthode a été rédigée afin de répondre aux exigences du « Devis cadre de caractérisation de deuxième génération des effluents, des effluents finals et des autres rejets des fabriques de pâtes et papiers » (MENV, DPSI, 2002).

Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des surfactants non ioniques : méthode colorimétrique. MA. 400 –
Surf.-ni 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 17 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	8
3.1. Interférence	8
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	9
3.6. Justesse	9
3.7. Pourcentage de récupération	9
4. CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation du matériel	11
7.2. Test préliminaire	11
7.3. Filtration	11
7.4. Sublation	12
7.5. Préparation des colonnes ioniques	13
7.6. Purification de l'échantillon sur colonne échangeuse d'ions	14
7.7. Préparation des étalons	14
7.8. Réaction colorimétrique	15
7.9. Dosage	15
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	15
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	16
10. BIBLIOGRAPHIE	16
FIGURE 1 : MONTAGE POUR LA SUBLATION	17

INTRODUCTION

Les surfactants proviennent des eaux des rejets domestiques, industriels, commerciaux et agricoles. Ils peuvent être de type amphothère, cationique, anionique, complexe anionique-cationique, non ionique ou biosurfactant. Les surfactants anioniques et les non ioniques sont ceux qui sont les plus utilisés présentement.

Dans la mesure où il est question de surfactants de type ionique ou non ionique, une molécule de surfactant est composée principalement de deux groupements : un groupe fortement hydrophobique et un groupe hydrophilique. Les molécules tendent donc à s'unir à des interfaces entre le milieu aqueux et les autres phases du système, comme l'air, les huiles liquides et les particules, conduisant à des phénomènes comme le moussage, l'émulsion et les particules en suspension.

Le groupement hydrophobique du surfactant est généralement un radical hydrocarbone contenant environ 10 à 20 atomes de carbone. Le groupement hydrophilique peut être de deux types : ceux qui s'ionisent dans l'eau (surfactants amphotères, anioniques et cationiques) et ceux qui ne s'ionisent pas dans l'eau (non ioniques).

Les surfactants non ioniques comprennent généralement un groupe d'éthoxylate d'alcool de type $R-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-\dots-O-CH_2-CH_2-OH$, abrégé RE_n , où n est le nombre moyen d'unité d'oxyéthylène $-O-CH_2-CH_2-$.

La portion hydrophobe (R) des surfactants non ioniques domestiques est composée d'alcools primaires et secondaires ayant de 12 à 18 atomes de carbone, tandis que la portion hydrophobe (R) des surfactants non ioniques en usage industriel est constituée d'octylphénols et de nonylphénols branchés.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des surfactants non ioniques dissous de type éthoxylate d'alcool ayant de 6 à 25 unités d'oxyéthylène dans les échantillons aqueux et elle rapporte ceux-ci en fonction de la réponse d'un nonylphénol polyéthoxylé.

La plage d'étalonnage utilisée au dosage par colorimétrie se situe entre 0,1 et 3,0 mg/l de surfactants non ioniques.

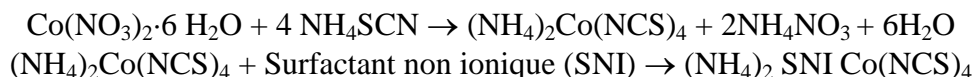
Le domaine d'application, exprimé en mg/l, varie en fonction des quantités extraites et des dilutions effectuées sur les extraits analysés.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les surfactants (ioniques et non ioniques) sont d'abord extraits de l'échantillon par sublation. La sublation consiste au procédé suivant : un jet d'azote barbotte au travers d'une colonne d'échantillon aqueux recouvert d'une couche d'acétate d'éthyle. Par la suite, le solvant organique (l'extrait) est séparé et évaporé jusqu'à un volume prédéterminé. Les surfactants non ioniques

sont isolés de l'extrait sublaté grâce à une colonne échangeuse d'ions, qui retient les surfactants ioniques. À l'aide d'une réaction colorimétrique avec le thiocyanate de cobalt, les surfactants non ioniques forment un complexe qui est dosé à l'absorbance 620 nm.

La réaction entre les surfactants ioniques et les différents réactifs en vue de former le complexe est décrite ci-dessous :



3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

3.1. INTERFÉRENCE

Les surfactants anioniques et cationiques peuvent aussi réagir avec le thiocyanate de cobalt, mais les deux sont éliminés dans l'étape de la purification sur une colonne échangeuse d'ions. L'étape de sublation élimine en général les substances qui ne sont pas des surfactants mais qui pourraient interférer. Donc, cette méthode est très spécifique aux surfactants non ioniques dissous et très peu d'interférences sont connues.

Il est à noter que le complexe bleu ne se forme pas avec des surfactants contenant moins de 6 ou plus de 25 unités d'oxyéthylène. Cependant, les surfactants non ioniques commerciaux sont généralement dans la plage RE₇ à RE₁₅.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection méthodologique pour les matières liquides aqueuses est 0,03 mg/l.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification méthodologique pour les matières liquides aqueuses est 0,10 mg/l.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité, qui correspond à la pente de la droite de régression de la quantité de surfactants (mg, abscisse) versus l'absorbance (ordonnée), est de 0,22 unité d'absorbance par mg de surfactant non ionique.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité pour les matières liquides aqueuses à un niveau de 0,52 mg/l est 0,01 mg/l (n = 10).

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité pour les matières liquides aqueuses à un niveau de 2 mg/l est 0,13 mg/l ou 4,7 %.

3.6. JUSTESSE

La justesse pour les matières liquides aqueuses à un niveau de 0,52 mg/l est 92 %.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération pour les matières liquides aqueuses à un niveau de 0,52 mg/l est 92 %.

4. **CONSERVATION**

Conserver les échantillons à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

5. **APPAREILLAGE**

- 5.1. Un spectrophotomètre UV-visible
- 5.2. Filtres Whatman n° 40
- 5.3. Appareil pour la sublimation
- 5.4. Débitmètre
- 5.5. N-evap (évaporateur sous jet d'azote)

6. **RÉACTIFS ET ÉTALONS**

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire et les solvants sont de qualité « distillé dans le verre » ou l'équivalent.

L'eau utilisée est filtrée sur une membrane de 5 µm, traitée sur charbon activé, déminéralisée, puis distillée.

Il est possible de faire environ 25 échantillons, incluant les étalons, les blancs, les contrôles et les dilutions avec les quantités préparées dans cette section.

- 6.1. Résine anionique « A » : Dowex-1-Chloride
(n° CAS 60267-37-0) 1 x 8 – 100 8 %
Bio-Rad (forme chlorure)
50 à 100 Mesh
- 6.2. Résine cationique « C » : Dowex-50-Hydrogen
(n° CAS 11119-67-8) 50 x 8 – 100 8 %
Bio-Rad (forme hydrogénée)
50 à 100 Mesh
- 6.3. Bicarbonate de sodium, NaHCO₃ (CAS n° 144-55-8)
- 6.4. Acétate d'éthyle, CH₃CO₂CH₂CH₃ (CAS n° 141-78-6)
- 6.5. Nitrate de cobalt hexahydraté, CO(NO₃)₂·6H₂O (CAS n° 10026-22-9)
- 6.6. Thiocyanate d'ammonium, NH₄SCN (CAS n° 1762-95-4)
- 6.7. Igepal CO-720, surfactant non ionique de type nonyl phénol polyéthoxylé, 4 - (C₉H₁₉) C₆H₄O (CH₂CH₂O)₁₁ CH₂CH₂OH (CAS n° 26027-38-3)
- 6.8. Hydroxide de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.9. Chlorure de méthylène, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)
- 6.10. Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.11. Solution étalon de surfactants non ioniques de 2 mg/ml
- Dans un ballon jaugé de 200 ml, peser avec précision environ 0,4 g d'Igepal CO-720 (cf. 6.7). Dissoudre et compléter avec du méthanol.
- Note : Cette solution se conserve au moins un an au réfrigérateur.**
- 6.12. Solution étalon de surfactants non ioniques de 0,1 mg/ml
- Dans un ballon jaugé de 200 ml, ajouter 10 ml de la solution étalon de 2 mg/ml (cf. 6.11) et compléter avec du méthanol.
- Note : Utiliser cette solution la journée même.**
- 6.13. Solution de thiocyanate de cobalt
- Dissoudre environ 3 g de nitrate de cobalt (cf. 6.5) et environ 20 g de thiocyanate d'ammonium (cf. 6.6) dans 100 ml d'eau distillée.

Note : Cette solution est stable pendant au moins 1 mois à la température ambiante.

6.14. Solution de NaOH 1 N

Dans un becher de 1 500 ml, dissoudre environ 40 g de NaOH dans environ 700 ml d'eau distillée. Laisser refroidir et transférer dans un ballon jaugé de 1 l et compléter.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

La verrerie doit être lavée, séchée et décontaminée selon le document de référence interne DR-09-04-COL-01, intitulé « Instructions de lavage ».

7.2. TEST PRÉLIMINAIRE

Un test physique de moussage est effectué afin d'évaluer les quantités de surfactants potentiellement présents dans un échantillon. Ceci permet de faire des dilutions avant de provenir à l'étape de sublation.

7.2.1. Introduire, à l'aide d'une pipette de verre jetable, 10 ml d'échantillon dans un tube de 30 ml. Boucher et agiter le tube vigoureusement de haut en bas pendant 30 secondes.

7.2.2. Attendre 20 secondes.

7.2.3. S'il y a présence de mousse, il est recommandé de prendre un volume inférieur à 800 ml. À titre indicatif, si la hauteur de mousse formée est d'environ 4 mm, il est suggéré d'utiliser environ 500 ml d'échantillon.

7.3. FILTRATION

7.3.1. Chaque filtre Wathman n° 40 doit être prélavé en filtrant sous vide 1 l d'eau distillée.

7.3.2. Sur ce filtre, filtrer sous vide 1 l d'échantillon, ou moins, selon les résultats du test préliminaire de moussage.

7.3.3. Les éléments de contrôle de la qualité doivent suivre la même procédure que les échantillons.

7.4. SUBLATION

Se référer à la figure 1 en annexe pour le montage permettant la sublation.

- 7.4.1. Remplir la bouteille de barbotage au 2/3 avec de l'acétate d'éthyle.
- 7.4.2. Rincer la colonne de sublation deux fois avec 200 ml d'eau distillée et une fois avec 20 ml d'acétate d'éthyle.
- 7.4.3. Vider la colonne par le robinet du bas (côté droit de la colonne) et non par inversion. Ne pas oublier de rincer le robinet supérieur.
- 7.4.4. En début de série, il faut mesurer et ajuster le débit de gaz à la sortie de la colonne de sublation à environ 1 l/min (100 ml/6 sec) en simulant une sublation avec de l'eau distillée.
- 7.4.5. Mesurer un volume connu d'échantillon filtré dans un cylindre gradué auquel on a ajouté environ 5 g de NaHCO_3 . Si le volume d'échantillon est inférieur à 1 l, compléter avec de l'eau distillée.
- 7.4.6. Remplir la colonne de sublation jusqu'au robinet supérieur avec de l'eau distillée non filtrée.
- 7.4.7. Ajouter 100 ml d'acétate d'éthyle très lentement en rinçant les parois de la colonne (l'acétate d'éthyle est facilement solubilisé dans l'eau).
- 7.4.8. Mesurer la hauteur du volume d'acétate d'éthyle au-dessus de l'échantillon (environ 35 cm).
- 7.4.9. Ouvrir le gaz à la bonbonne d'azote, puis, lentement, le robinet sous la colonne et effectuer la sublation pendant 5 minutes.
- 7.4.10. Lorsque le temps est écoulé, fermer d'abord le robinet sous la colonne, puis celui de la bonbonne.
- 7.4.11. Laisser les phases se séparer et mesurer la hauteur de l'acétate d'éthyle. Si la hauteur a diminué de plus de 20 % (environ 7 mm), l'extraction devra être reprise en diminuant le débit de l'azote ou en utilisant un volume d'échantillon plus petit ou les deux. Si le débit d'azote est diminué, ajuster proportionnellement le temps de sublation.
- 7.4.12. Transférer la phase acétate d'éthyle dans une ampoule de 125 ml. Laisser les phases se séparer. Récupérer la phase aqueuse dans un petit becher et l'ajouter délicatement à la colonne de sublation de façon à pousser l'acétate d'éthyle restant vers l'ampoule à décantation. Récupérer de nouveau la phase aqueuse et l'ajouter à la colonne (sublateur) pour une deuxième sublation. Recueillir la phase d'acétate d'éthyle dans un becher de 250 ml.

- 7.4.13. Effectuer une deuxième sublation avec 100 ml d'acétate d'éthyle ajouté lentement à la colonne.
- 7.4.14. Transférer la phase d'acétate d'éthyle dans l'ampoule de 125 ml. Rincer les parois de la colonne avec 20 ml d'acétate d'éthyle. Rincer ensuite avec l'eau contenue dans l'ampoule comme indiqué à la section 7.4.12 (une à deux fois).
- 7.4.15. Laisser séparer les phases et jeter la portion aqueuse.
- 7.4.16. Récupérer l'acétate d'éthyle dans le becher de 250 ml.
- 7.4.17. Évaporer l'acétate d'éthyle presque à sec sous jet d'azote, le fond du becher placé dans un bain d'eau à 70 °C.
- 7.4.18. Vider la colonne de sublation par le robinet du bas, puis rincer tel qu'indiqué à la section 7.4.2.

7.5. PRÉPARATION DES COLONNES IONIQUES

Les échantillons sublatés sont purifiés sur colonnes échangeuses d'ions, car les surfactants anioniques et cationiques peuvent interférer lors de la réaction colorimétrique.

Utiliser ces colonnes pour 6 purifications au maximum.

- 7.5.1. Mettre un bouchon de laine de verre au fond d'une colonne d'environ 1,5 cm de diamètre (environ 50 cm de haut).
- 7.5.2. Peser environ 9 g de résine anionique « A » dans un becher.

Si la résine anionique « A » est sous forme de « chlorure », passer à la section 7.5.3.

Si, au contraire, elle est sous forme « hydroxide », mouiller celle-ci avec du méthanol et rincer la colonne avec un total de 100 ml de méthanol. Vérifier le pH comme à la section 7.5.7 et poursuivre à la section 7.5.8.

Les cinq prochaines étapes se font lorsque la résine est sous la forme de « chlorure ».

- 7.5.3. Mesurer 100 ml de NaOH 1 N au cylindre gradué (*cf.* 6.14) et utiliser une portion de cette solution pour mouiller la résine.
- 7.5.4. Verser la résine dans la colonne et rincer le becher pour entraîner le maximum de résine.
- 7.5.5. Ouvrir le robinet au bas de la colonne et laisser s'écouler le NaOH. Lorsque la résine est bien tassée, ajouter un autre 100 ml de NaOH 1 N et laisser s'écouler jusqu'à quelques millimètres au-dessus de la résine.

7.5.6. S'assurer que la résine est bien tassée et qu'il y a peu de bulles d'air. La hauteur finale de la résine devrait être environ 15 cm.

7.5.7. Rincer ensuite la résine avec 100 ml de méthanol.

Vérifier si le pH est neutre; sinon, ajouter du méthanol.

7.5.8. Ajouter un morceau de laine de verre au-dessus de la résine.

7.5.9. Peser environ 9 g de résine cationique « C ».

7.5.10. Mesurer 50 ml de méthanol et mouiller la résine.

7.5.11. Verser le contenu du becher à la colonne de résine « A » en le rinçant avec de petites portions de méthanol. Laisser s'écouler le méthanol jusqu'à quelques millimètres au-dessus de la résine.

7.6. PURIFICATION DE L'ÉCHANTILLON SUR COLONNE ÉCHANGEUSE D'IONS

7.6.1. Ajuster le niveau de méthanol juste au dessus de la résine « C ».

7.6.2. Dissoudre le résidu sublaté avec 3 ml de méthanol. Ajouter à la colonne, éluer et recueillir l'éluat dans un becher de 150 ml.

7.6.3. Rincer le becher avec deux autres portions de 3 ml de méthanol (*cf.* 6.10) et éluer entre chaque rinçage.

7.6.4. Placer un réservoir au-dessus de la colonne et y ajouter 125 ml de méthanol. Éluer jusqu'à ce que le méthanol ait atteint le niveau de la résine.

7.6.5. Placer le fond du becher dans un bain d'eau à environ 60 °C et évaporer le méthanol à l'aide de l'évaporateur sous jet d'azote. Retirer du chauffage aussitôt que le méthanol est complètement évaporé.

7.7. PRÉPARATION DES ÉTALONS

7.7.1. Dans 6 bechers de 150 ml, ajouter de 10 à 20 ml de méthanol.

7.7.2. Ajouter des volumes connus de la solution d'Igéal de 0,1 mg/l (*cf.* 6.12) dans chacun des bechers, soit 0 (pour le blanc), 1, 5, 10, 20 et 30 ml.

Il est à noter que le blanc peut être fait en plus grande quantité, car il peut être utilisé pour faire des dilutions.

7.7.3. Amener juste à sec le contenu des bechers à l'aide de l'évaporateur sous jet d'azote (60 °C).

7.8. RÉACTION COLORIMÉTRIQUE

- 7.8.1. Utiliser des ampoules à extraction de 125 ml prédécontaminées avec du CH₂Cl₂.
- 7.8.2. Ajouter 5 ml du réactif de thiocyanate de cobalt (cf. 6.13) à chacune des ampoules à extraction de 125 ml.
- 7.8.3. Dissoudre le résidu purifié dans le becher avec 8 ml de CH₂Cl₂ et agiter doucement par rotation (deux ou trois rotations) et verser dans l'ampoule. Rincer ensuite avec 2 ml de CH₂Cl₂.

Note : Pour cette étape, il est très important que les manipulations soient les plus reproductibles possibles d'un échantillon à l'autre.

- 7.8.4. Agiter l'ampoule vigoureusement pendant 60 secondes et laisser les phases se séparer.
- 7.8.5. Recueillir la phase organique (phase inférieure) directement dans les tubes de 15 ml servant à mesurer l'absorbance. La coloration est stable pendant au moins 4 heures.

7.9. DOSAGE

- 7.9.1. Déterminer l'absorbance de chacun des extraits au spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de **620 nm**.
- 7.9.2. Le zéro d'absorbance est ajusté avec la solution témoin de courbe qui contient tous les réactifs.
- 7.9.3. Si des dilutions sont effectuées, le témoin développé peut être utilisé pour faire les dilutions de 5x, sinon il faut faire les dilutions avant d'ajouter les réactifs colorimétriques et de soumettre le blanc à la même procédure.

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

Tracer une courbe d'étalonnage à partir des mesures d'absorbance et de la concentration des solutions étalons (mg/l).

La courbe est réalisée à partir des solutions étalons de 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 et 3,0 mg/l d'Igéal CO 720.

Déterminer la teneur en surfactants non ioniques des échantillons à l'aide de cette courbe.

Les résultats sont exprimés en mg/l de surfactants non ioniques d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

C : concentration de surfactants non ioniques contenue dans l'échantillon (mg/l);

A : concentration de surfactants non ioniques contenue dans l'extrait dosé (mg/l);
F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicata ou replica ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de détection.

En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, method 5540-D, 20th Edition, 1998, pages 5-49 to 5-51.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

FIGURE 1 : MONTAGE POUR LA SUBLATION

