

Méthode d'analyse

MA. 403 – SABM

2024-09-10 (Révision 1)

Détermination des substances actives
au bleu de méthylène – Surfactants
anioniques

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974

Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/reenseignements.asp

Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document :

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs

675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7
Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2024
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-550-93514-8 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec – 2024

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1. Domaine d'application	2
2. Principe et théorie	2
3. Interférence	2
4. Conservation	2
5. Matériel et appareillage	2
6. Réactifs et étalons	3
7. Protocole d'analyse	6
7.1 Préparation du matériel	6
7.2 Dosage	6
7.3 Conditions d'opération	7
7.4 Procédure d'arrêt	8
7.5 Procédure pour le traitement de la surface du séparateur de phases	8
8. Calcul et expression des résultats	8
9. Critères d'acceptabilité	9
10. Bibliographie	9

Introduction

L'utilisation toujours croissante des détergents synthétiques, tant pour les usages industriels que domestiques, a eu comme résultat d'accroître la formation de mousse dans les eaux naturelles. Au milieu des années 1960, l'industrie des détergents terminait la conversion des détergents à chaîne ramifiée vers des détergents à chaîne **linéaire**, plus facilement biodégradables.

Les détergents sont classés **selon deux catégories, soit ionique** (anionique, cationique, et **zwitterionique**) **ou non ionique**. Le détergent anionique le plus utilisé est un sulfonate d'alkylbenzène à chaîne linéaire (LAS). On a dénombré 26 composés dont le nombre d'isomères et la longueur des chaînes varient d'un composé à l'autre. Cette mesure nous indique le degré de contamination causée par les rejets industriels et domestiques.

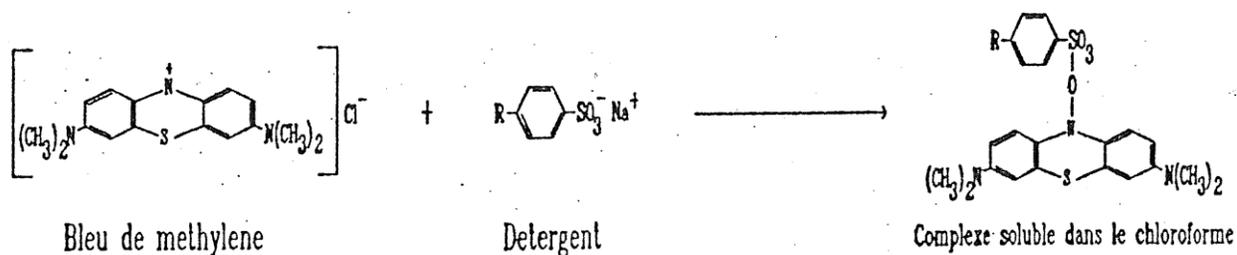
1. Domaine d'application

La méthode d'analyse MA. 403 – SABM sert à la détermination des surfactants anioniques en tant que substances actives au bleu de méthylène. Le domaine d'application se situe entre 0,02 mg/l et 2,00 mg/l de surfactant exprimés en **milligrammes de LAS**, de masse moléculaire 348,48 g/mole, **par litre**.

On peut étendre cette plage en procédant à des dilutions.

2. Principe et théorie

Les surfactants anioniques sulfatés et sulfonatés présents dans l'échantillon réagissent avec le bleu de méthylène pour former un complexe soluble dans le chloroforme dont l'absorbance à 650 nm est proportionnelle à la concentration des surfactants anioniques présents dans l'échantillon.



3. Interférence

Plusieurs interférences peuvent causer des biais positifs ou négatifs. Les sulfates, sulfonates, carboxylates, phosphates organiques, les phénols; les cyanates, chlorures, nitrates et thiocyanates inorganiques forment des paires d'ions avec le bleu de méthylène et contribuent à des interférences positives. Les substances organiques, notamment les amines, qui entrent en compétition avec le bleu de méthylène, peuvent causer des interférences négatives et, en conséquence, une sous-évaluation des résultats.

4. Conservation

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant en verre d'une capacité de 250 ml et le conserver à 4 °C.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 2 jours.

5. Matériel et appareillage

Les marques de commerce qui figurent ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement. Un modèle équivalent d'un autre fabricant peut être utilisé.

- 5.1 Analyseur colorimétrique automatisé de marque Skalar, modèle San 2, avec un canal pour l'analyse des substances actives au bleu de méthylène
- 5.2 Module de refroidissement liquide
- 5.3 Échantillonneur automatique

- 5.4 Balance analytique
- 5.5 Micropipettes
- 5.6 Cylindre gradué
- 5.7 Plaque agitatrice
- 5.8 Bain ultrason
- 5.9 Fiole jaugée de 100 ml
- 5.10 Fiole jaugée de 1 000 ml
- 5.11 Ampoule à décanter en verre de 500 ml
- 5.12 Bécher de 1 000 ml

6. Réactifs et étalons

Les réactifs commerciaux utilisés sont conformes aux normes de l'American Chemical Society (ACS), à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des solutions est de l'eau déminéralisée ultrapure.

Comme les surfactants se concentrent dans les émulsions, des précautions particulières doivent être prises pour éviter leur **formation**. Si une émulsion ou de la mousse se forme lors de la manipulation ou de la **préparation** des solutions, laisser reposer jusqu'à leur disparition.

À moins d'indication contraire, les solutions peuvent être conservées à température **ambiante** jusqu'à épuisement.

- 6.1 Hélium grade 5.0, He (CAS n° 7440-59-7)
- 6.2 Chloroforme, CHCl₃ (CAS n° 67-66-3)
- 6.3 Brij-35, solution 30 %
- 6.4 Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.5 Bleu de méthylène, C₁₆H₁₈N₃S•3 H₂O (CAS n° 61-73-4)
- 6.6 Tétraborate de disodium décahydraté, B₄Na₂O₇•10 H₂O (CAS n° 1303-96-4)
- 6.7 Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.8 Solution commerciale d'hydroxyde de sodium 10 N, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.9 Dodécylbenzène sulphonate de sodium d'une pureté de 90 %, et d'une masse 348,48 g/mol, CH₃(CH₂)₁₁C₆H₄SO₃Na (CAS n° 25155-30-0)
- 6.10 SigmaCote®, C₈H₂₄Cl₂O₃Si₄ dans l'heptane (CAS n° 2474-02-4)

- 6.11 Éthanol, C₂H₅OH (CAS n° 64-17-5)
- 6.12 Éther de pétrole 35/60, (CAS n° 8032-32-4)
- 6.13 Phosphate de sodium dihydrogène monohydraté, NaH₂PO₄ • H₂O (CAS n° 10049-21-5)
- 6.14 Solution d'hypochlorite de sodium 5 %, NaOCl (CAS n° 7681-52-9)
- 6.15 Matériel de référence SABM/LAS, 1 000 mg/L, ERA masse moléculaire 320 g/mole
- 6.16 Solution de Brij-35 0,05 % (réactif de l'instrument)

Dans une fiole de 1 000 ml contenant environ 800 ml d'eau, ajouter 0,5 ml de Brij-35. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 semaine.

- 6.17 Solution mère de bleu de méthylène 0,2 % m/v

Dans une fiole de 100 ml, dissoudre 200 mg de bleu de méthylène dans 50 ml d'éthanol. Compléter à 100 ml avec de l'eau et agiter pendant 1 heure. Cette solution doit être préparée au moins 24 heures avant son utilisation.

Cette solution se conserve 1 mois.

- 6.18 Solution de borate alcalin

Dans une fiole de 1 000 ml contenant environ 800 ml d'eau, dissoudre 15,83 g de tétraborate de disodium décahydraté et 3,3 g d'hydroxyde de sodium. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau et agiter.

Cette solution se conserve 1 mois.

- 6.19 Solution de bleu de méthylène alcalin

Dans une fiole de 1 000 ml, ajouter 35 ml de la solution mère de bleu de méthylène et 100 ml de la solution de borate alcalin. Agiter les deux réactifs ensemble avant de compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Par la suite, agiter pendant 1 heure.

Cette solution se conserve 2 mois.

- 6.20 Solution de travail de bleu de méthylène alcalin (réactif pour l'instrument)

Transférer 200 ml de la solution de bleu de méthylène alcalin dans une ampoule à décanter et ajouter 25 ml de chloroforme. Agiter pendant 30 secondes et laisser les phases se séparer. Jeter la phase inférieure de chloroforme dans un contenant de récupération pour solvants halogénés. Répéter l'extraction jusqu'à ce que le chloroforme reste incolore.

Une fois cette étape terminée, ajouter 25 ml d'éther de pétrole et effectuer une dernière extraction. L'éther de pétrole retirera le chloroforme résiduel de la phase aqueuse. Récupérer la phase aqueuse (la phase inférieure) dans un contenant approprié. Jeter la phase organique (la phase supérieure) dans le contenant de récupération pour solvants halogénés.

Ajouter 0,1 ml de Brij-35 à la solution aqueuse et agiter doucement. La solution est prête à l'emploi.

Cette solution doit être préparée le jour de l'analyse.

6.21 Solution de travail de bleu de méthylène acide (réactif pour l'instrument)

Dans une fiole de 1 l contenant environ 800 ml d'eau, dissoudre 50 g de phosphate de sodium dihydrogène. Ajouter 6,8 ml d'acide sulfurique et agiter. Ajouter 7,5 ml de la solution mère de bleu de méthylène. Compléter à 1 l avec de l'eau et agiter pendant 1 heure.

Cette solution se conserve 2 mois.

6.22 Solution de rinçage (réactif pour l'instrument)

Dans une fiole de 2 l contenant environ 1 000 ml d'eau, ajouter 2 ml de la solution d'hydroxyde de sodium 10 N et 1 ml de Brij-35. Compléter à 2 l avec de l'eau et agiter doucement.

Cette solution se conserve 1 semaine.

6.23 Solution d'hydroxyde de sodium 0,01 M

Dans une fiole de 2 l contenant environ 1 000 ml d'eau, ajouter 2 ml de la solution mère d'hydroxyde de sodium 10 N. Compléter à 2 l avec de l'eau et agiter.

Cette solution se conserve 1 mois.

6.24 Solution de 100 mg/L en LAS.

Dans une fiole de 1 000 ml contenant environ 800 ml d'eau, ajouter 1 ml de la solution d'hydroxyde de sodium 10 N et dissoudre 111 mg de dodécylbenzène sulfonate de sodium 90 %. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau et agiter.

Cette solution se conserve 1 semaine.

6.25 Solutions étalons

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml de la solution d'hydroxyde de sodium 0,01 M, ajouter la quantité de la solution de 100 mg/l en LAS indiquée dans le tableau ci-dessous. Compléter à 100 ml avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,01 M.

Niveau	Concentration étalon LAS (mg/L)	Volume de solution mère 100 mg/L LAS (ml)	Volume total (ml)
1	0	0	100
2	0,1	0,1	100
3	0,2	0,2	100
4	0,4	0,4	100
5	1,0	1,0	100
6	2,0	2,0	100

Ces solutions doivent être préparées le jour de l'analyse.

6.26 Solution de matériaux de référence

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml de la solution d'hydroxyde de sodium 0,01 M, ajouter la quantité d'étalon de surfactant SABM/LAS 1 000 mg/l indiquée dans le tableau ci-dessous. Compléter à 100 ml avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,01 M.

Niveau	Concentration matériaux de référence (mg/L)	Volume de l'étalon de surfactant SABM/LAS 1 000 mg/L (ul)	Volume total (ml)
MR courbe basse	0,25	25	100
MR courbe haute	1,25	125	100

Ces solutions doivent être préparées le jour de l'analyse. Les deux solutions de matériaux de référence sont utilisées en alternance lors des séquences d'analyse selon le besoin en éléments de contrôle, ainsi que d'une séquence à l'autre.

6.27 Solution d'hypochlorite de sodium (1 %)

Dans un bécher de 1 l contenant environ 600 ml d'eau, ajouter 200 ml d'hypochlorite de sodium 5 %. Compléter avec de l'eau à 1 000 ml.

7. Protocole d'analyse

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie (DR-12-SCA-01)* sont suivies pour garantir 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

L'eau utilisée pour les réactifs et les étalons doit être dégazée avant la préparation. Une eau gazée peut mener à la formation d'un patron de bulles irrégulier dans le canal de l'instrument, ce qui mène à une ligne de base instable. Dégazer les solutions en faisant barboter de l'hélium pendant 15 minutes.

7.2 Dosage

- Placer les tubes sur la pompe et graisser la pompe si nécessaire. Refermer la pompe.
- Mettre sous tension l'échantillonneur automatique, l'instrument et le refroidisseur. Attendre que l'échantillonneur ait terminé son initialisation; un son est émis, avant de passer au suivant. L'ordre est important pour un bon fonctionnement de la communication.

- Attendre environ 30 secondes avant de mettre le contrôleur sous tension.
- Attendre que le contrôleur ait terminé son initialisation avant de lancer le logiciel FlowAccess. Une inscription sur l'écran LCD indiquera que le contrôleur est prêt.
- Mettre le « pump deck » en position de fonctionnement.
- Placer les lignes dans les réactifs correspondants, à l'exception de celle associée à la solution de bleu de méthylène acide. Cette dernière doit pomper de l'air pour le moment.
- Lorsque le chloroforme a atteint la cellule de détection, arrêter la pompe du module, ouvrir la valve de rinçage et rincer la cellule avec environ 25 ml d'éthanol à l'aide d'une seringue. Cette opération permet d'enlever l'eau résiduelle à l'intérieur de la cellule. Refermer la valve une fois la seringue vidée et redémarrer la pompe.
- Placer la ligne de la solution de bleu de méthylène acide dans son réactif.
- Vérifier le séparateur de phases; les bulles et l'eau doivent être complètement évacuées par la partie supérieure. Dans le cas d'une mauvaise séparation, faire un traitement de surface à cette pièce (voir la procédure, section 7.5).
- Mettre le logiciel en mode « Baseline » et attendre une ligne de base stable (environ 30 minutes).
- Une fois la ligne de base stabilisée, l'instrument est prêt à commencer la séquence d'analyse.
- Ajuster le pH des échantillons en ajoutant 10 µl de la solution de NaOH 10 N à 10 ml d'échantillon.
- Disposer les solutions étalons, les échantillons et les contrôles sur les plateaux de l'échantillonneur et lancer la séquence d'analyse. **L'étalonnage est réalisé à chaque séquence d'analyse.**

7.3 Conditions d'opération

Paramètre	Termes du logiciel	Valeur
Temps d'introduction de l'échantillon	Sample Time	90 secondes
Temps de lavage	Wash Time	330 secondes
Temps d'injection de l'air	Air Time	0 seconde
Nombre d'injections	Number of pickup	1
Paramètre de détection des pics	Detect peaks based on	Peak Height
	Tracer Start value	0,03
	Tracer Peak Width	30
	Start ignore	120 seconds
	End ignore	120 seconds
	Trigger time	1 800 seconds
	Mesure Windows	75
Type de détection des pics	Peak is the highest or lowest point in the time window	Coché

7.4 Procédure d'arrêt

- Placer les lignes de réactifs, à l'exception de celle associée au chloroforme, dans l'eau pendant 5 minutes. La ligne de chloroforme ne doit pas être placée dans l'eau, elle doit seulement pomper de l'air pendant tout le cycle d'arrêt de l'instrument.
- Rincer les lignes des réactifs avec une solution d'hypochlorite de sodium 1 % pendant 10 minutes.
- Rincer les lignes des réactifs avec de l'eau pendant un minimum de 15 minutes.
- Une fois le rinçage à l'eau terminé, fermer l'interface, l'instrument, l'échantillonneur et le refroidisseur.
- Relâcher les tubes de pompes.

7.5 Procédure pour le traitement de la surface du séparateur de phases

- Remplir un contenant avec environ 20 ml du produit de préparation de surface Sigmacote de Skalar.
- Placer le séparateur dans le contenant et l'agiter doucement pour remplir le séparateur du liquide.
- Couvrir le contenant avec un bouchon et laisser reposer pendant un minimum de 12 heures.
- Récupérer le produit de préparation de surface dans la bouteille d'origine.
- Retirer le séparateur du contenant et le sécher avec de l'air comprimé, autant à l'intérieur qu'à l'extérieur.

Effectuer cet entretien au besoin si la séparation n'est pas adéquate. Conserver un second kit prêt à l'emploi si un remplacement urgent doit être fait pendant la production.

8. Calcul et expression des résultats

La concentration en substances actives au bleu de méthylène est calculée à l'aide d'une courbe d'étalonnage **quadratique non forcée à l'origine composée de six points, dont un blanc de courbe et cinq étalons.**

Les résultats sont exprimés en mg/l de LAS (masse moléculaire de 348,48 g). Les résultats sont obtenus directement à partir du logiciel FlowAccess d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

C : concentration de substances actives au bleu de méthylène dans l'échantillon (mg/l (M : 348,48 g));

A : concentration de substances actives au bleu de méthylène dans la solution dosée (mg/l);

F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. Critères d'acceptabilité

Les critères d'acceptabilité sont appliqués comme suit :

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts types. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts types.
Duplicata	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 10 %.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de détection
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit se situer entre 80 % et 120 %.
Courbe de calibration	Le coefficient de corrélation (r) doit être au minimum de 0,995 pour chacune des courbes. L'ordonnée à l'origine de la courbe de basse concentration doit être inférieure à la limite de détection de la méthode.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

10. Bibliographie

NOTE - Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, se référer à la dernière édition du document.

Skalar Analytics, Anionic Surfactants, Catnr. 167-005, issue 030222/99383455.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, édition courante.

www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf

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 et de la Lutte contre les changements climatiques, édition courante.

www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf



**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 