

II

(Actes dont la publication n'est pas une condition de leur applicabilité)

CONSEIL

DIRECTIVE DU CONSEIL

du 31 mars 1982

concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux méthodes de contrôle de la biodégradabilité des agents de surface non ioniques et modifiant la directive 73/404/CEE

(82/242/CEE)

LE CONSEIL DES COMMUNAUTÉS
EUROPÉENNES,

vu le traité instituant la Communauté économique
européenne, et notamment son article 100,

vu la proposition de la Commission ⁽¹⁾,

vu l'avis de l'Assemblée ⁽²⁾,

vu l'avis du Comité économique et social ⁽³⁾,

considérant que les méthodes de contrôle en vigueur
dans les États membres, tout en poursuivant le même
but, présentent des divergences et ont des répercus-
sions sur le bon fonctionnement du marché commun;

considérant que la directive 73/404/CEE du Conseil,
du 22 novembre 1973, concernant le rapprochement
des législations des États membres relatives aux déter-
gents ⁽⁴⁾, prévoit dans son article 4 l'adoption de
directives définissant les méthodes de contrôle ainsi
que les tolérances appropriées afin de constater le
respect des exigences de cette directive; que la direc-

tive 73/405/CEE du Conseil, du 22 novembre 1973,
concernant le rapprochement des législations des
États membres relatives aux méthodes de contrôle de
la biodégradabilité des agents de surface anioniques
⁽⁵⁾, a défini de telles méthodes et tolérances pour les
agents de surface anioniques;

considérant que, pour permettre aux États membres
de mesurer le taux de biodégradabilité des agents de
surface non ioniques, il est opportun de se référer aux
méthodes de contrôle déjà utilisées à cet effet dans
certains États membres; qu'en revanche, en cas de
contestation, il est nécessaire que le contrôle de la
biodégradabilité soit effectué d'après une méthode de
référence commune;

considérant que, en ce qui concerne le rapprochement
des législations des États membres relatives aux déter-
gents, il convient, ainsi que le prévoit l'article 4 de la
directive 73/404/CEE, de fixer des tolérances appro-
priées pour la mesure de la biodégradabilité afin de se
prémunir contre les incertitudes des méthodes de
contrôle qui pourraient conduire à des décisions de
rejet ayant des conséquences économiques impor-
tantes; qu'une décision de rejet ne doit être prise que
si une méthode d'analyse citée à l'article 2 indique un
taux de biodégradabilité inférieur à 80 %;

⁽¹⁾ JO n° C 104 du 28. 4. 1980, p. 112.

⁽²⁾ JO n° C 197 du 4. 8. 1980, p. 66.

⁽³⁾ JO n° C 310 du 30. 11. 1981, p. 7.

⁽⁴⁾ JO n° L 347 du 17. 12. 1973, p. 51.

⁽⁵⁾ JO n° L 347 du 17. 12. 1973, p. 53.

considérant que, pour le moment, de petites quantités de certains agents de surface non ioniques d'un taux de biodégradabilité peu élevé doivent être utilisées à certaines fins pour des raisons techniques et pour éviter d'autres effets défavorables sur le plan de la santé et de l'environnement; qu'il sera nécessaire toutefois d'avoir la possibilité de réexaminer l'utilisation de ces agents de surface présentant un taux de biodégradabilité peu élevé en tenant compte des progrès techniques;

considérant que le progrès de la technique rend nécessaire une prompt adaptation des prescriptions techniques définies par les directives relatives aux détergents; qu'il convient, pour faciliter la mise en œuvre de mesures nécessaires à cet effet, d'instituer une procédure prévoyant une collaboration étroite entre les États membres et la Commission dans le cadre d'un comité pour l'adaptation au progrès technique des directives relatives à l'élimination des entraves techniques aux échanges dans le secteur des détergents,

A ARRÊTÉ LA PRÉSENTE DIRECTIVE:

Article premier

La présente directive concerne les méthodes de contrôle de la biodégradabilité des agents de surface non ioniques présents dans les détergents tels que définis à l'article 1^{er} de la directive 73/404/CEE.

Article 2

En conformité avec les prescriptions de l'article 4 de la directive 73/404/CEE, les États membres interdisent la mise sur le marché et l'emploi sur leur territoire d'un détergent si la mesure du taux de biodégradabilité des agents de surface non ioniques contenus dans ce détergent donne un résultat inférieur à 80 %, cette mesure étant effectuée selon l'une des méthodes suivantes:

- méthode OCDE, publiée dans le rapport technique de l'Organisation de coopération et de développement économiques du 11 juin 1976 «Proposition de méthode pour la détermination de la biodégradabilité des agents de surface utilisés dans les détergents synthétiques»,
- méthode en vigueur en Allemagne, établie par la Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln du 30 janvier 1977, publiée au *Bundesgesetzblatt* 1977, partie I, page 244, dans la version du règlement portant

modification de ce règlement, du 18 juin 1980, publié au *Bundesgesetzblatt* 1980, partie I, page 706,

- méthode en vigueur en France, approuvée par arrêté du 28 décembre 1977 publié au *Journal officiel de la République française* du 18 janvier 1978, et norme expérimentale T 73-270 mars 1974, éditée par l'Association française de normalisation (Afnor),
- méthode en vigueur au Royaume-Uni sous le nom de *Porous Pot Test* et décrite dans le rapport technique n° 70 (1978) du Water Research Centre.

Article 3

Dans le cadre de la procédure définie à l'article 5 paragraphe 2 de la directive 73/404/CEE, l'avis du laboratoire est donné pour ce qui concerne les agents de surface non ioniques sur la base de la méthode de référence (test de confirmation) décrite en annexe à la présente directive.

Article 4

Les modifications nécessaires pour adapter l'annexe au progrès technique sont arrêtées conformément à la procédure de l'article 7 *ter* de la directive 73/404/CEE.

Article 5

Les articles figurant ci-après sont insérés dans la directive 73/404/CEE:

«*Article 2 bis*

1. Jusqu'au 31 mars 1986:

- a) les États membres peuvent permettre que les produits d'addition peu moussants d'oxydes d'alkènes sur des substances telles qu'alcools, alkylphénols, glycols, polyols, acides gras, amides ou amines utilisés dans les produits pour lave-vaisselle ne soient pas conformes aux conditions de l'article 2 premier alinéa;
- b) les conditions de l'article 2 premier alinéa ne s'appliquent pas aux éthers d'alkyles et d'alkylarylpolyglycols bloqués en fin de chaîne et alcalinorésistants ni aux substances des types visés sous a), utilisés dans les produits de nettoyage destinés aux industries alimentaires, aux industries des boissons et aux industries métallurgiques.

2. Le paragraphe 1 ne s'applique aux agents de surface non ioniques susmentionnés qui sont mis

sur le marché après le 30 septembre 1983 que si ces agents ont une biodégradabilité plus élevée que celle des produits existants destinés au même emploi.

3. L'emploi des agents de surface non ioniques faisant l'objet d'une dérogation temporaire qui sont mentionnés aux paragraphes 1 et 2 ne doit pas, dans des conditions normales d'utilisation, porter préjudice à la santé de l'homme ou de l'animal.

Article 7 bis

1. Il est institué un comité pour l'adaptation au progrès technique des directives visant à l'élimination des entraves techniques aux échanges dans le secteur des détergents, ci-après dénommé «comité», qui est composé de représentants des États membres et présidé par un représentant de la Commission.

2. Le comité établit son règlement intérieur.

Article 7 ter

1. Dans le cas où il est fait référence à la procédure définie au présent article, le comité est saisi par son président, soit à l'initiative de celui-ci, soit à la demande du représentant d'un État membre.

2. Le représentant de la Commission soumet au comité un projet de mesures à prendre. Le comité émet son avis sur ce projet dans un délai que le président peut fixer en fonction de l'urgence de la question en cause. Les avis du comité requièrent la majorité qualifiée prévue à l'article 148 paragraphe 2 du traité.

Le président ne prend pas part au vote.

3. a) La Commission arrête les mesures envisagées lorsqu'elles sont conformes à l'avis du comité.

b) Lorsque les mesures envisagées ne sont pas conformes à l'avis du comité, ou en l'absence d'un tel avis, la Commission soumet sans tarder au Conseil une proposition relative aux mesures à prendre. Le Conseil statue à la majorité qualifiée.

c) Si, à l'expiration d'un délai de trois mois à compter de la saisine du Conseil, celui-ci n'a pas statué, les mesures proposées sont arrêtées par la Commission.

Article 7 quater

1. Selon la procédure définie à l'article 7 *ter*:

- les références aux méthodes de contrôle dans les directives visées à l'article 4 sont, le cas échéant, mises à jour ou complétées par d'autres références à des méthodes de contrôle établies dans d'autres États membres,
- les méthodes de référence (test de confirmation) figurant dans les annexes des directives visées à l'article 4 sont modifiées pour les adapter au progrès technique.

2. Ces adaptations ne devraient pas avoir pour effet de modifier de manière négative les exigences de biodégradabilité des agents de surface, déjà stipulées conformément à l'article 4.»

Article 6

1. Les États membres mettent en vigueur les dispositions nécessaires pour se conformer à la présente directive dans un délai de dix-huit mois à compter de sa notification et en informent immédiatement la Commission.

2. Les États membres veillent à communiquer à la Commission le texte des dispositions de droit interne qu'ils adoptent dans le domaine régi par la présente directive.

Article 7

Les États membres sont destinataires de la présente directive.

Fait à Bruxelles, le 31 mars 1982.

Par le Conseil

Le président

P. de KEEKSMAEKER

ANNEXE

DÉTERMINATION DE LA BIODÉGRADABILITÉ DES AGENTS DE SURFACE NON IONIQUES

Méthode de référence (test de confirmation)

CHAPITRE 1

1.1. Définition

Aux termes de la présente directive, les agents de surface non ioniques sont les agents qui, après passage sur échangeurs d'ions cationiques et anioniques, sont déterminés comme substance active au bismuth (BiAS) suivant la méthode d'analyse décrite au chapitre 3.

1.2. Équipement nécessaire

La méthode de mesure est fondée sur l'emploi d'une installation à boue activée, schématisée sur la figure 1 et représentée de manière plus détaillée sur la figure 2.

L'équipement se compose d'un récipient *A* destiné à 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'un récipient *F* destiné à recueillir l'effluent traité.

Les récipients *A* et *F* doivent être en verre ou en matière plastique appropriée et contenir au moins 24 l. 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 l du mélange. Un verre fritté *G* destiné à l'aération est suspendu dans la cuve *C* au sommet du cône intérieur de cette cuve. La quantité d'air insufflée par le dispositif d'aération doit être contrôlée par un débitmètre *H*.

1.3. Effluent synthétique

Pour effectuer cet essai, on se sert d'un effluent synthétique. Dissoudre par litre d'eau du robinet:

- 160 mg de peptone,
- 110 mg d'extrait de viande,
- 30 mg d'urée [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$],
- 7 mg de chlorure de sodium (NaCl),
- 4 mg de chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- 2 mg de sulfate de magnésium ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- 28 mg de monohydrogénophosphate de potassium (K_2HPO_4),
- 10 ± 1 mg de BiAS.

On extrait le BiAS du produit faisant l'objet de l'essai par la méthode indiquée au chapitre 2. L'effluent synthétique est préparé chaque jour.

1.4. Préparation des échantillons

- 1.4.1. Les agents de surface non formulés peuvent être essayés tels quels. La teneur en BiAS doit être dosée afin de préparer l'effluent synthétique (1.3).
- 1.4.2. Dans le cas de formulations, on procède à la détermination des teneurs en BiAS, MSAS et en savon. On procède à une extraction alcoolique et à une séparation de la BiAS (voir chapitre 2). Il faut connaître la teneur en BiAS de l'extrait pour préparer l'effluent synthétique.

1.5. 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 l.

On introduit 3 ml d'un effluent secondaire de bonne qualité, fraîchement prélevé dans une installation de traitement d'eaux résiduaires essentiellement domestiques. L'effluent doit être maintenu dans des conditions aérobies pendant la période comprise entre l'échantillonnage et l'utilisation. On met ensuite en marche le dispositif d'aération *G*, la pompe à air comprimé *E* et la pompe doseuse *B*. L'effluent synthétique doit passer dans la cuve d'aération *C* au débit horaire de 1 l, ce qui donne un temps moyen de rétention 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/l. La formation de mousse doit être empêchée par des moyens appropriés. On n'utilisera cependant pas d'agents antimousse qui ont une action inhibitrice sur la boue activée ou qui contiennent 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 favoriser la décantation par addition, répétée si nécessaire, de portions de 2 ml d'une solution à 5 % 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 alors être nettoyée soigneusement.

1.6. Contrôle du dispositif de mesure

La teneur en BiAS (en mg/l) de l'effluent synthétique est déterminée immédiatement avant usage.

La teneur en BiAS (en mg/l) de l'eau résiduaire collectée pendant 24 heures dans la cuve *F* doit être déterminée analytiquement par la même méthode, immédiatement après le prélèvement: sinon les échantillons sont conservés de préférence par congélation. La concentration doit être déterminée à 0,1 mg BiAS/l près.

Pour vérifier la bonne marche de l'opération, on mesure au moins deux fois par semaine la demande chimique en oxygène (DCO) ou le carbone organique dissous (COD) de l'effluent filtré sur fibre de verre accumulé dans la cuve *F* et de l'effluent synthétique filtré qui est stocké dans la cuve *A*.

La diminution de la DCO ou du COD doit se stabiliser lorsque la biodégradation journalière du BiAS est à peu près régulière, c'est-à-dire à la fin de la période initiale indiquée sur la figure 3.

La teneur en matières sèches minérales de la boue activée contenue dans la cuve d'aération doit être déterminée deux fois par semaine en g/l. Si elle dépasse 2,5 g/l, il faut éliminer l'excès de boue activée.

L'essai de biodégradation est effectué à la température ambiante; cette température doit être régulière et maintenue entre 292 et 297 K (19-24 °C).

1.7. Calcul de la biodégradation

Le pourcentage de biodégradation de la BiAS doit être calculé quotidiennement à partir de la teneur en BiAS exprimée en mg/l de l'effluent synthétique et de l'eau résiduaire correspondante recueillie dans la cuve *F*.

Les valeurs ainsi obtenues doivent être représentées graphiquement, comme l'indique la figure 3.

La biodégradabilité du BiAS est calculée en prenant la moyenne arithmétique des valeurs obtenues au cours des 21 jours suivant la période initiale, délai pendant lequel la biodégradation doit avoir été régulière et l'installation doit avoir fonctionné sans aucune perturbation. En aucun cas, la durée de la période initiale ne dépassera six semaines.

Les valeurs quotidiennes de la biodégradation doivent être calculées à 0,1 % près, mais le résultat final est déterminé au nombre entier près.

Dans certains cas, la fréquence des prélèvements peut être diminuée mais, pour calculer la moyenne, on utilisera les résultats d'au moins 14 prélèvements journaliers, répartis sur la période de 21 jours qui suivent la période initiale.

CHAPITRE 2

TRAITEMENT PRÉLIMINAIRE DES PRODUITS À EXAMINER

2.1. Notes préliminaires

2.1.1. *Traitement des échantillons*

Le traitement des agents de surface non ioniques et des détergents préalablement à la détermination de la biodégradation par le test de confirmation est le suivant:

Produits	Traitement
Agents de surface non ioniques	Néant
Détergents	Extraction alcoolique suivie de la séparation des agents de surface non ioniques par échange d'ions

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

2.1.2. *Procédé d'échange d'ions*

Il est nécessaire, pour l'exactitude des tests de biodégradation, d'isoler et de séparer les agents de surface non ioniques du savon et des agents de surface anioniques et cationiques.

Ce résultat est obtenu grâce à l'application d'une technique d'échange d'ions utilisant une résine échangeuse macroporeuse et un agent d'éluion approprié permettant l'éluion fractionnée. Le savon et les agents de surface anioniques et non ioniques se trouvent ainsi isolés en une seule opération.

2.1.3. *Contrôle analytique*

Après homogénéisation, on détermine la teneur en agents de surface anioniques et non ioniques du détergent suivant la méthode d'analyse à la MBAS et à la BIAS. La teneur en savon est déterminée selon une méthode appropriée.

Cette analyse du produit est nécessaire pour le calcul des quantités requises pour la préparation des fractions destinées aux essais de biodégradation.

Une extraction quantitative ne s'impose pas; toutefois, on extraira au moins 80 % des agents de surface non ioniques. Habituellement, on en obtient 90 % et plus.

2.2. Principe

À partir d'un échantillon homogène (poudres, pâtes et liquides préalablement desséchés), on obtient un extrait par l'éthanol qui contient les agents de surface, le savon et d'autres composants solubles dans l'alcool, de l'échantillon de détergent.

L'extrait par l'éthanol est évaporé jusqu'à dessiccation complète et dissous dans un mélange isopropanol/eau, on fait passer la solution ainsi obtenue à travers un dispositif mixte échange de cations fortement acide/échange d'anions macroporeux, porté à la température de 323 K (50 °C). Cette température élevée doit empêcher la précipitation des acides gras en milieu acide.

Les agents de surface non ioniques sont extraits de l'effluent par évaporation. Les agents de surface cationiques, susceptibles de perturber le test de biodégradation et la méthode analytique, sont éliminés par l'échangeur de cations placé au-dessus de l'échangeur d'anions.

2.3. Produits chimiques et appareillage

2.3.1. Eau désionisée.

2.3.2. Éthanol, 95 % (v/v) C₂H₅OH (dénaturant admis: méthyléthylcétone ou méthanol).

- 2.3.3. Mélange isopropanol/eau (50/50 v/v):
— 50 parties d'isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOH-CH}_3$),
— 50 parties d'eau (2.3.1).
- 2.3.4. Solution de bicarbonate d'ammonium (60/40 v/v): 0,3 mol de NH_4HCO_3 dans 1 000 ml d'un mélange isopropanol/eau constitué de 60 parties d'isopropanol et de 40 parties d'eau (2.3.1).
- 2.3.5. Échangeur de cations (KAT), fortement acide, résistant à l'alcool (50-100 mesh).
- 2.3.6. Échangeur d'anions (AAT), macroporeux, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) ou équivalent.
- 2.3.7. Acide chlorhydrique, 10 % HCl (p/p).
- 2.3.8. Ballon à fond rond de 2 000 ml avec rodage conique et condenseur à reflux.
- 2.3.9. Entonnoir filtrant de 90 mm de diamètre (pouvant être chauffé) pour filtres en papier.
- 2.3.10. Fiole à vide de 2 000 ml.
- 2.3.11. Colonnes d'échangeurs à enveloppe chauffante et robinet:
tube intérieur de 60 mm de diamètre et de 450 mm de hauteur (figure 4).
- 2.3.12. Bain-marie.
- 2.3.13. Étuve de séchage à vide.
- 2.3.14. Thermostat.
- 2.3.15. Évaporateur rotatif.

2.4. Préparation de l'extrait et séparation des agents non ioniques

2.4.1. Préparation de l'extrait

La quantité d'agents de surface nécessaire pour l'essai de dégradation est d'environ 25 g BiAS.

Lors de la préparation des extraits pour les essais de biodégradation, la quantité de produit utilisé sera limitée à 2 000 g au maximum. De ce fait, il pourra être nécessaire de recommencer l'opération plusieurs fois afin d'obtenir une quantité suffisante pour l'essai de biodégradation.

L'expérience a montré qu'une série d'extractions limitées était préférable à l'extraction de grandes quantités.

2.4.2. Isolement des composants solubles dans l'alcool

Ajouter 250 g du détergent à analyser à 1 250 ml d'éthanol et porter le mélange à ébullition puis le soumettre à reflux pendant une heure, en agitant. Filtrer la solution alcoolique chaude dans un entonnoir filtrant à larges pores, porté à la température de 323 K (50 °C), et aspirer fortement. Laver la fiole et l'entonnoir filtrant avec environ 200 ml d'éthanol chaud. Recueillir le filtrat et le lavage du filtre dans une fiole à vide.

Lorsque les produits à analyser sont des pâtes ou des liquides, s'assurer que l'échantillon ne contient pas plus de 25 g d'agents de surface anioniques et de 35 g de savon. Évaporer cet échantillon pesé jusqu'à dessiccation complète. Dissoudre le résidu dans 500 ml d'éthanol et procéder comme ci-dessus.

Dans le cas de poudres de faible densité apparente (< 300 g/l), il est recommandé d'augmenter la proportion d'éthanol dans le rapport 20/1.

Évaporer le filtrat d'éthanol jusqu'à dessiccation complète, de préférence au moyen d'un évaporateur rotatif. Répéter l'opération si une plus grande quantité d'extrait est nécessaire. Dissoudre la totalité des résidus dans 5 000 ml d'un mélange isopropanol/eau.

2.4.3. *Préparation des colonnes d'échangeurs d'ions*

Colonne d'échangeurs de cations

Placer 600 ml de résine échangeuse de cations (2.3.5) dans un bécher de 3 000 ml et couvrir en ajoutant 2 000 ml d'acide chlorhydrique (2.3.7). Laisser reposer pendant au moins 2 heures en agitant de temps en temps. Décantier l'acide et transférer la résine dans la colonne (2.3.11) avec de l'eau désionisée. La colonne doit comporter un tampon en laine de verre. Laver la colonne avec de l'eau désionisée à un débit de 10-30 ml/min jusqu'à ce que l'éluat soit exempt de chlorure. Déplacer l'eau avec un mélange de 2 000 ml d'isopropanol/eau (2.3.3) à un débit de 10-30 ml/min. La colonne d'échangeurs est prête à l'emploi.

Colonne d'échangeurs d'anions

Placer 600 ml de résine échangeuse d'anions (2.3.6) dans un bécher et l'immerger en totalité en ajoutant 2 000 ml d'eau désionisée. Laisser l'échangeur gonfler pendant au moins 2 heures. Transférer la résine dans la colonne avec de l'eau désionisée. La colonne doit comporter un tampon en laine de verre.

Laver la colonne avec une solution 0,3 mol de monohydrogénécarbonate d'ammonium (2.3.4) jusqu'à ce qu'elle soit exempte de chlorure, ce qui nécessite environ 5 000 ml de solution. Laver ensuite avec 2 000 ml d'eau désionisée. Déplacer l'eau avec un mélange de 2 000 ml d'isopropanol/eau (2.3.3) à un débit de 10-30 ml/min. La colonne d'échangeurs est maintenant sous forme OH et prête à l'emploi.

2.4.4. *Procédé d'échange d'ions*

Monter les colonnes d'échangeurs de telle sorte que la colonne d'échangeurs de cations se trouve au-dessus de la colonne d'échangeurs d'anions. Porter les colonnes à la température de 323 K (50 °C) au moyen d'un thermostat. Chauffer 5 000 ml de la solution obtenue au point 2.4.2 jusqu'à 333 K (60 °C) et passer la solution à travers le groupe d'échangeurs à un débit de 20 ml/min. Laver les colonnes avec un mélange chaud de 1 000 ml d'isopropanol/eau (2.3.3).

Pour obtenir les agents de surface non ioniques, recueillir l'éluat et le lavage du filtre et les faire évaporer jusqu'à dessiccation complète, de préférence au moyen d'un évaporateur rotatif. Le résidu contient le BiAS. Ajouter de l'eau désionisée jusqu'à obtention d'un volume déterminé et doser la teneur en BiAS, conformément au point 3.3, dans l'aliquote. La solution est utilisée comme solution mère des agents de surface non ioniques pour l'essai de biodégradation. La solution doit être maintenue à une température inférieure à 278 K (5 °C).

2.4.5. *Régénération des résines échangeuses*

L'échangeur de cations est jeté après emploi.

On régénère la résine échangeuse d'anions en faisant passer dans la colonne environ 5 000-6 000 ml d'une solution de bicarbonate d'ammonium (2.3.4) à un débit d'environ 10 ml/min jusqu'à ce que l'éluat soit exempt d'agents de surface anioniques (essai au bleu de méthylène). Laver ensuite l'échangeur d'anions avec un mélange de 2 000 ml d'isopropanol/eau (2.3.3). L'échangeur d'anions peut de nouveau être utilisé.

CHAPITRE 3

DOSAGE DES AGENTS DE SURFACE NON IONIQUES DANS LES ESSAIS DE BIODÉGRADATION

3.1. *Principe*

Les agents de surface sont concentrés et isolés par entraînement gazeux. Dans l'échantillon utilisé, la quantité d'agent de surface non ionique doit être de l'ordre de 250-800 µg.

L'agent de surface entraîné est dissous dans l'acétate d'éthyle.

Après séparation des phases et évaporation du solvant, l'agent de surface non ionique est précipité en solution aqueuse avec le réactif de Dragendorff modifié (KBiI₄ + BaCl₂ + acide acétique glacial).

Le précipité est filtré, lavé avec de l'acide acétique glacial et dissous dans une solution de tartrate d'ammonium. Le bismuth présent dans la solution est dosé potentiométriquement avec une solution de pyrrolidinedithiocarbamate à pH 4-5, en utilisant une électrode indicatrice de platine poli et une électrode de référence au calomel ou d'argent/chlorure d'argent.

La méthode est applicable aux agents de surface non ioniques contenant 6-30 groupements d'oxyde d'alkène.

Le résultat du dosage est multiplié par le facteur empirique 54 de façon à exprimer arbitrairement les résultats en nonylphénol condensé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène (NP 10).

3.2. Réactifs et appareillage

Les réactifs doivent être préparés dans l'eau désionisée.

3.2.1. Acétate d'éthyle pur, fraîchement distillé.

3.2.2. Monohydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 pour analyse.

3.2.3. Acide chlorhydrique (HCl) dilué (20 ml d'acide chlorhydrique pour analyse concentré dilué à 1 000 ml avec de l'eau).

3.2.4. Méthanol pour analyse fraîchement distillé, conservé dans un flacon en verre.

3.2.5. Pourpre de bromocrésol (0,1 g dans 100 ml de méthanol).

3.2.6. Agent de précipitation: l'agent de précipitation est un mélange de 2 volumes de la solution A et 1 volume de la solution B. Le mélange est conservé dans un flacon en verre brun et peut être utilisé jusqu'à une semaine après sa préparation.

3.2.6.1. Solution A

Dissoudre 1,7 g de nitrate basique de bismuth pour analyse ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans 20 ml d'acide acétique glacial et compléter avec de l'eau à 100 ml. Dissoudre ensuite 65 g d'iodure de potassium pour analyse dans 200 ml d'eau.

Mélanger ces deux solutions dans une fiole jaugée de 1 000 ml, ajouter 200 ml d'acide acétique glacial (3.2.7) et compléter avec de l'eau à 1 000 ml.

3.2.6.2. Solution B

Dissoudre 290 g de chlorure de baryum ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pour analyse dans 1 000 ml d'eau.

3.2.7. Acide acétique glacial 99-100 % (des concentrations inférieures ne conviennent pas).

3.2.8. Solution de tartrate d'ammonium: mélanger 12,4 g d'acide tartrique pour analyse et 12,4 ml de solution aqueuse d'ammoniaque pour analyse ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau (ou utiliser la quantité équivalente de tartrate d'ammonium pour analyse).

3.2.9. Diluer l'ammoniaque: diluer 40 ml d'ammoniaque pour analyse ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) avec de l'eau jusqu'à 1 000 ml.

3.2.10. Tampon acétate: dissoudre 40 g d'hydroxyde de sodium solide pour analyse dans 500 ml d'eau dans un bécher et refroidir. Ajouter 120 ml d'acide acétique glacial (3.2.7). Bien mélanger, refroidir et transférer dans un ballon jaugé de 1 000 ml et ajuster au trait de jauge avec de l'eau.

3.2.11. Solution de pyrrolidinedithiocarbamate (ci-après dénommée «solution de carbate»): dissoudre 103 mg de pyrrolidinedithiocarbamate sodique ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNa S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans environ 500 ml d'eau, ajouter 10 ml d'alcool n-amylique pour analyse et 0,5 g de NaHCO_3 pour analyse et compléter avec de l'eau à 1 000 ml.

3.2.12. Solution de sulfate de cuivre (pour l'étalonnage de 3.2.11).

Solution concentrée

Dissoudre 1,249 g de sulfate de cuivre pour analyse ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) avec 50 ml 0,5 mole d'acide sulfurique et compléter avec de l'eau à 1 000 ml.

Solution étalon

Mélanger 50 ml de solution concentrée avec 10 ml 0,5 mole H_2SO_4 et compléter avec de l'eau à 1 000 ml.

- 3.2.13. Chlorure de sodium pour analyse.
- 3.2.14. Appareil d'extraction des agents de surface (voir figure 5).
Le diamètre du disque fritté doit être identique au diamètre interne du cylindre.
- 3.2.15. Ampoule à décanter de 250 ml.
- 3.2.16. Agitateur magnétique avec aimant de 25-30 mm.
- 3.2.17. Creuset de Gooch, diamètre de la base perforée = 25 mm, type G 4.
- 3.2.18. Filtres circulaires en fibre de verre de 27 mm de diamètre; diamètre des fibres: 0,5-1,5 μm .
- 3.2.19. Deux fioles à vide avec allonges et collet de caoutchouc, de 500 ml et 250 ml respectivement.
- 3.2.20. Potentiomètre enregistreur équipé d'une électrode indicatrice de platine poli et d'une électrode de référence au calomel ou argent/chlorure d'argent permettant une gamme de mesure de 250 mV, et avec burette automatique d'une capacité de 20-25 ml, ou dispositif manuel.

3.3. Méthode

3.3.1. Concentration et séparation de l'agent de surface

Filtrer l'échantillon aqueux à travers un papier filtre qualitatif. Éliminer les 100 premiers ml du filtrat.

Placer dans l'appareil d'extraction préalablement rincé à l'acétate d'éthyle une quantité mesurée de l'échantillon telle que celui-ci contienne entre 250 et 800 μg d'agent de surface non ionique.

Afin d'améliorer la séparation, ajouter 100 g de chlorure de sodium et 5 g de monohydrogénéocarbonate de sodium.

Si le volume de l'échantillon dépasse 500 ml, ajouter ces sels sous forme solide dans l'appareil d'extraction et les dissoudre en faisant passer de l'azote ou de l'air dans l'appareil.

Si l'on utilise un échantillon de volume plus réduit, dissoudre les sels dans 400 ml d'eau puis les ajouter dans l'appareil d'extraction.

Ajouter de l'eau jusqu'à ce que le niveau atteigne le robinet supérieur.

Ajouter avec précaution 100 ml d'acétate d'éthyle à la surface de la phase aqueuse. Remplir le flacon laveur de l'arrivée de gaz (azote ou air) aux deux tiers d'acétate d'éthyle.

Faire passer dans l'appareil un débit de gaz de 30-60 l/h; l'emploi d'un rotamètre est recommandé. Le taux d'aération doit être progressivement augmenté au début. Le débit de gaz sera réglé de telle sorte que les phases restent bien séparées, de manière à limiter au minimum le mélange des phases et de la solution d'acétate d'éthyle dans l'eau. Couper l'arrivée de gaz après 5 minutes.

Si le volume de la phase organique diminue de plus de 20 % par dissolution dans l'eau, on répétera l'opération en diminuant le débit de gaz.

Verser la phase organique dans une ampoule à décanter. Reverser dans l'appareil d'extraction l'eau provenant de la phase aqueuse qui se trouverait dans l'ampoule à décanter (il ne devrait pas y en avoir plus de quelques ml). Filtrer la phase d'acétate d'éthyle à travers un papier filtre qualitatif sec dans un bécher de 250 ml.

Verser à nouveau 100 ml d'acétate d'éthyle dans l'appareil d'extraction et y faire passer de l'azote ou de l'air pendant 5 minutes. Soutirer la phase organique dans l'ampoule à décanter utilisée pour la première séparation, éliminer la phase aqueuse et faire passer la phase organique à travers le même filtre. Rincer l'ampoule à décanter et le filtre avec environ 20 ml d'acétate d'éthyle. Évaporer l'extrait d'acétate d'éthyle jusqu'à dessiccation complète sur un bain-marie (sorbonne). Diriger un léger courant d'air sur la surface de la solution pour accélérer l'évaporation.

3.3.2. Précipitation et filtration

Dissoudre le résidu sec visé au point 3.3.1 dans 5 ml de méthanol, ajouter 40 ml d'eau et 0,5 ml de HCl dilué (3.2.3) et agiter le mélange avec un agitateur magnétique.

Ajouter à cette solution 30 ml de précipitant (3.2.6) avec une éprouvette graduée. Le précipité se forme par agitation. Après avoir agité pendant 10 minutes, laisser le mélange reposer pendant au moins 5 minutes.

Filtrer le mélange dans un creuset de Gooch, dont la base est recouverte d'un filtre en fibre de verre. Puis laver le filtre sous faible dépression avec environ 2 ml d'acide acétique glacial. Ensuite, bien laver le béccher, le barreau aimanté et le creuset avec de l'acide acétique glacial (environ 40-50 ml). Il n'est pas nécessaire de transférer quantitativement sur le filtre le précipité qui adhère sur les parois du béccher pare que la solution du précipité destinée au titrage est reversée dans le béccher de précipitation, le précipité restant étant ensuite dissous.

3.3.3. *Dissolution du précipité*

Dissoudre le précipité dans le creuset filtrant par addition à chaud (environ 353 K, 80 °C) de la solution de tartrate d'ammonium (3.2.8) en trois fractions de 10 ml. Laisser chaque fraction reposer pendant quelques minutes dans le creuset avant de la filtrer dans la fiole.

Verser le contenu de la fiole filtrante dans le béccher utilisé pour la précipitation. Rincer les parois du béccher avec 20 ml de solution de tartrate pour dissoudre le reste du précipité.

Laver soigneusement le creuset, l'allonge et la fiole filtrante avec 150-200 ml d'eau et reverser l'eau de rinçage dans le béccher utilisé pour la précipitation.

3.3.4. *Titrage*

Agiter la solution avec un agitateur magnétique (3.2.16), ajouter quelques gouttes de pourpre de bromocresol (3.2.5) et ajouter la solution d'ammoniaque diluée (3.2.9) jusqu'à obtention d'une coloration violette (la solution est légèrement acide compte tenu du résidu d'acide acétique utilisé pour le rinçage).

Ajouter ensuite 10 ml de tampon d'acétate (3.2.10), plonger les électrodes dans la solution et doser potentiométriquement avec la solution de carbate étalon (3.2.11), l'extrémité de la burette étant immergée dans la solution. La vitesse de titration ne doit pas dépasser 2 ml/min.

Le point d'équivalence est l'intersection des tangentes aux deux parties de la courbe du potentiel. On constatera à l'occasion que l'inflexion de la courbe du potentiel s'aplatit, ce à quoi on peut remédier en nettoyant soigneusement l'électrode de platine (par polissage au moyen d'un papier abrasif).

3.3.5. *Témoin*

Simultanément, procéder à un dosage en blanc en suivant toute la méthode avec 5 ml de méthanol et 40 ml d'eau conformément aux instructions définies au point 3.3.2. Le dosage en blanc doit rester inférieur à 1 ml; sinon la pureté des réactifs (3.2.3 — 3.2.7 — 3.2.8 — 3.2.9 — 3.2.10) est suspecte, (notamment leur teneur en métaux lourds) et il y a lieu de les remplacer. Il sera tenu compte du dosage en blanc dans le calcul des résultats.

3.3.6. *Contrôle du facteur de la «solution de carbate»*

Calculer chaque jour le facteur concernant la solution de carbate avant utilisation. À cet effet, doser 10 ml de la solution étalon de sulfate de cuivre (3.2.12) avec la solution de carbate après addition de 100 ml d'eau et 10 ml du tampon d'acétate (3.2.10): Si la quantité utilisée est égale à «a» ml, le facteur f s'obtient comme suit:

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

et tous les résultats des dosages sont multipliés par ce facteur.

3.4. **Calcul des résultats**

Chaque agent de surface non ionique a son propre facteur en fonction de sa composition, notamment de la longueur de la chaîne d'oxyde d'alkène. Les concentrations en agents de surface non ioniques sont exprimées par rapport à une substance de référence, un nonylphénol à 10 unités d'oxyde d'éthylène (NP 10) pour lequel le facteur de conversion est égal à 0,054.

La quantité d'agent de surface présente dans l'échantillon se trouve exprimée à l'aide de ce facteur comme suit:

$$0,054 f (b-c) = \text{mg d'agent de surface non ionique exprimé en mg d'équivalent NP 10}$$

où b = volume de solution de carbate utilisé pour l'échantillon (ml),

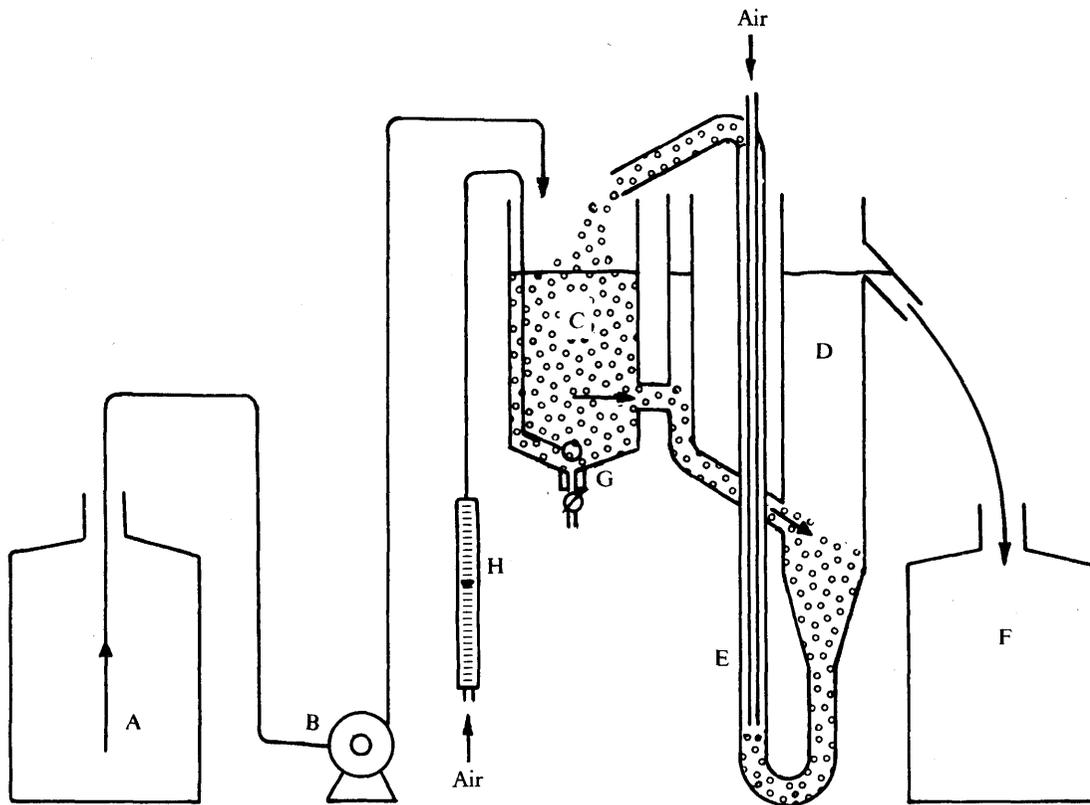
c = volume de solution de carbate utilisé pour le dosage en blanc (ml),

f = facteur de la solution de carbate.

3.5. Expression des résultats

Exprimer les résultats en mg/l sous forme d'équivalent NP 10 à 0,1 mg près.

Figure 1



A: Récipient de stockage
 B: Pompe doseuse
 C: Cuve d'aération (capacité 3 l)
 D: Décanteur

E: Pompe à air comprimé
 F: Collecteur
 G: Aérateur (verre fritté)
 H: Débitmètre à air

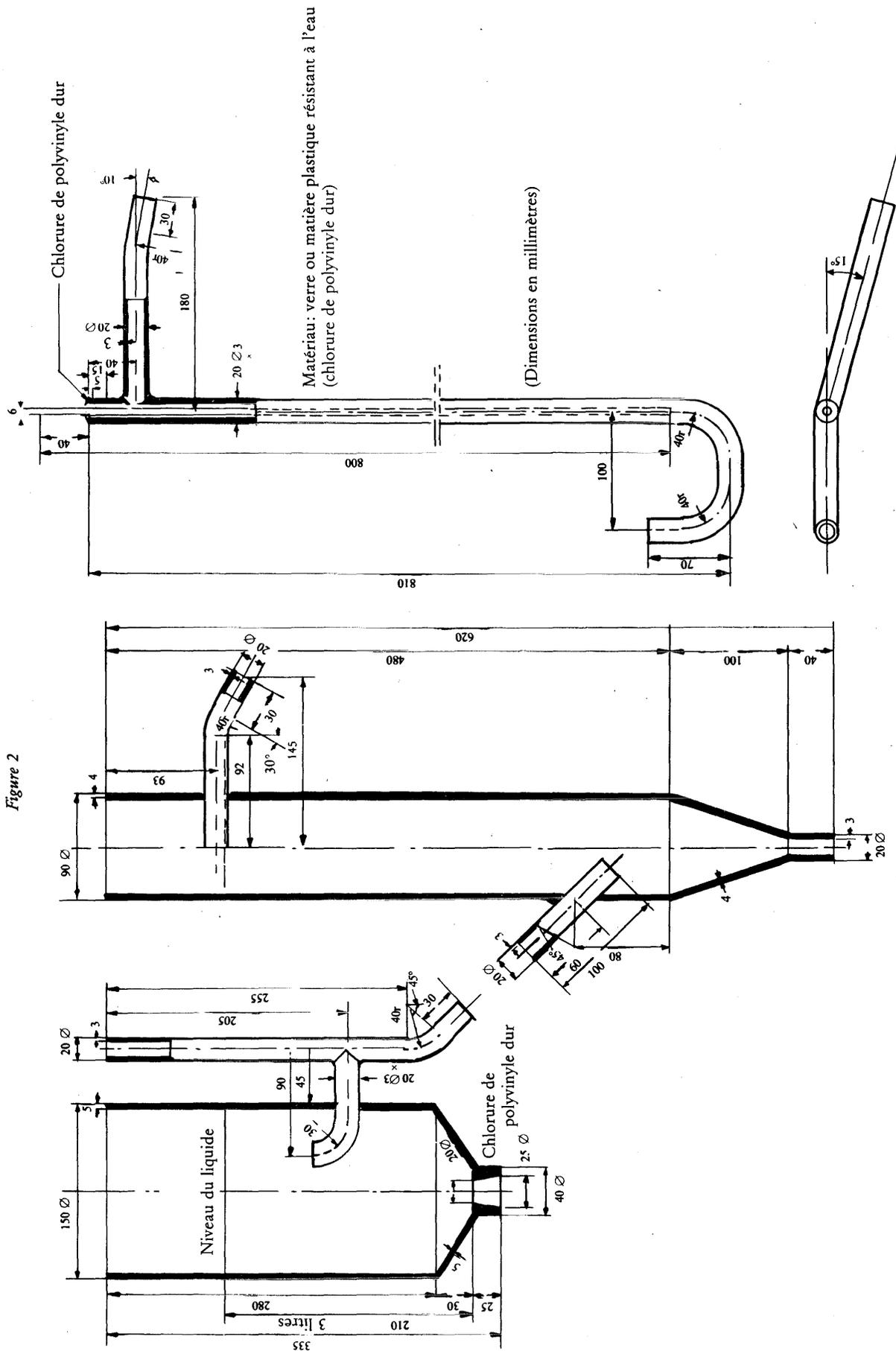


Figure 3
Calcul de la biodégradabilité — Test de confirmation

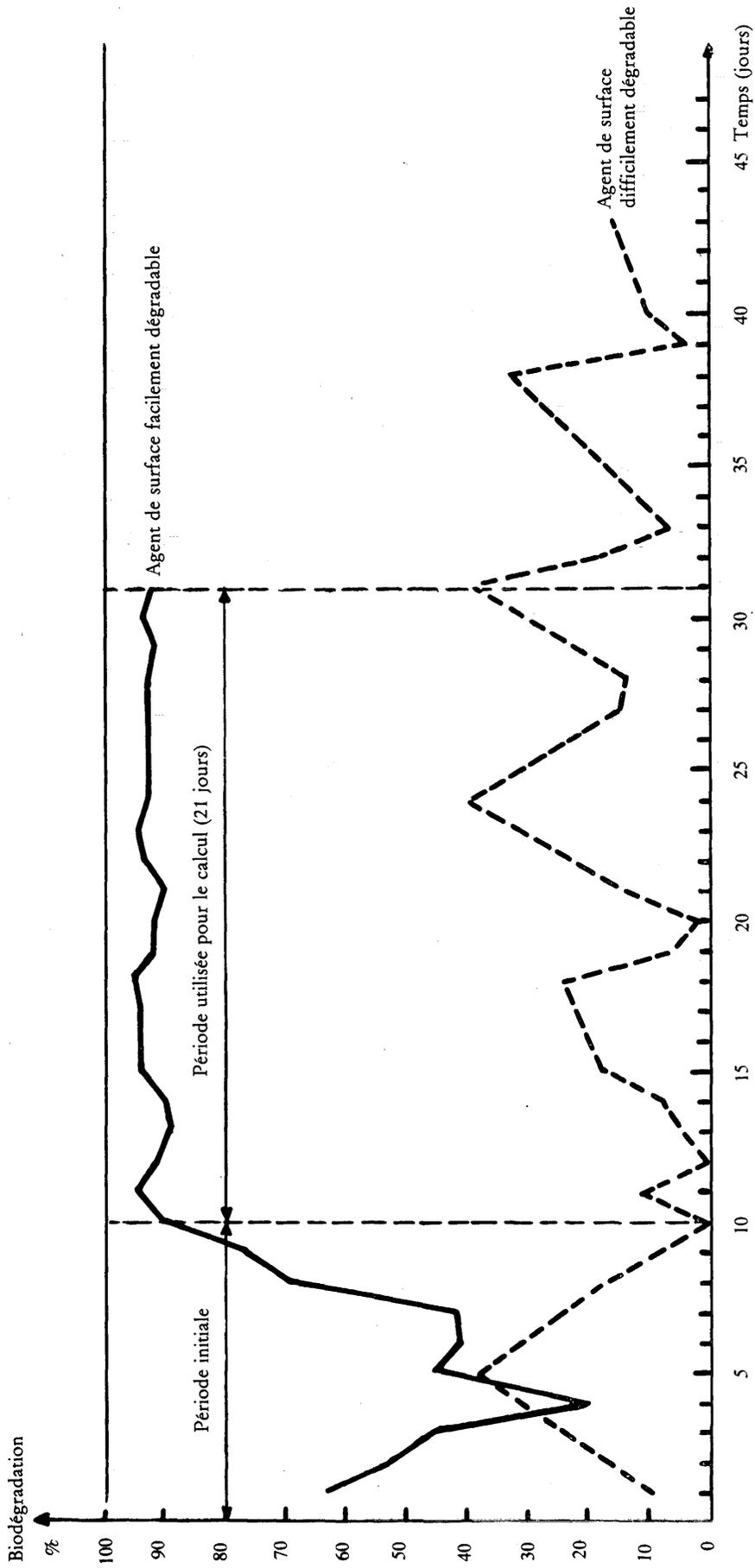


Figure 4

Colonne d'échangeur chauffante
(Dimensions en millimètres)

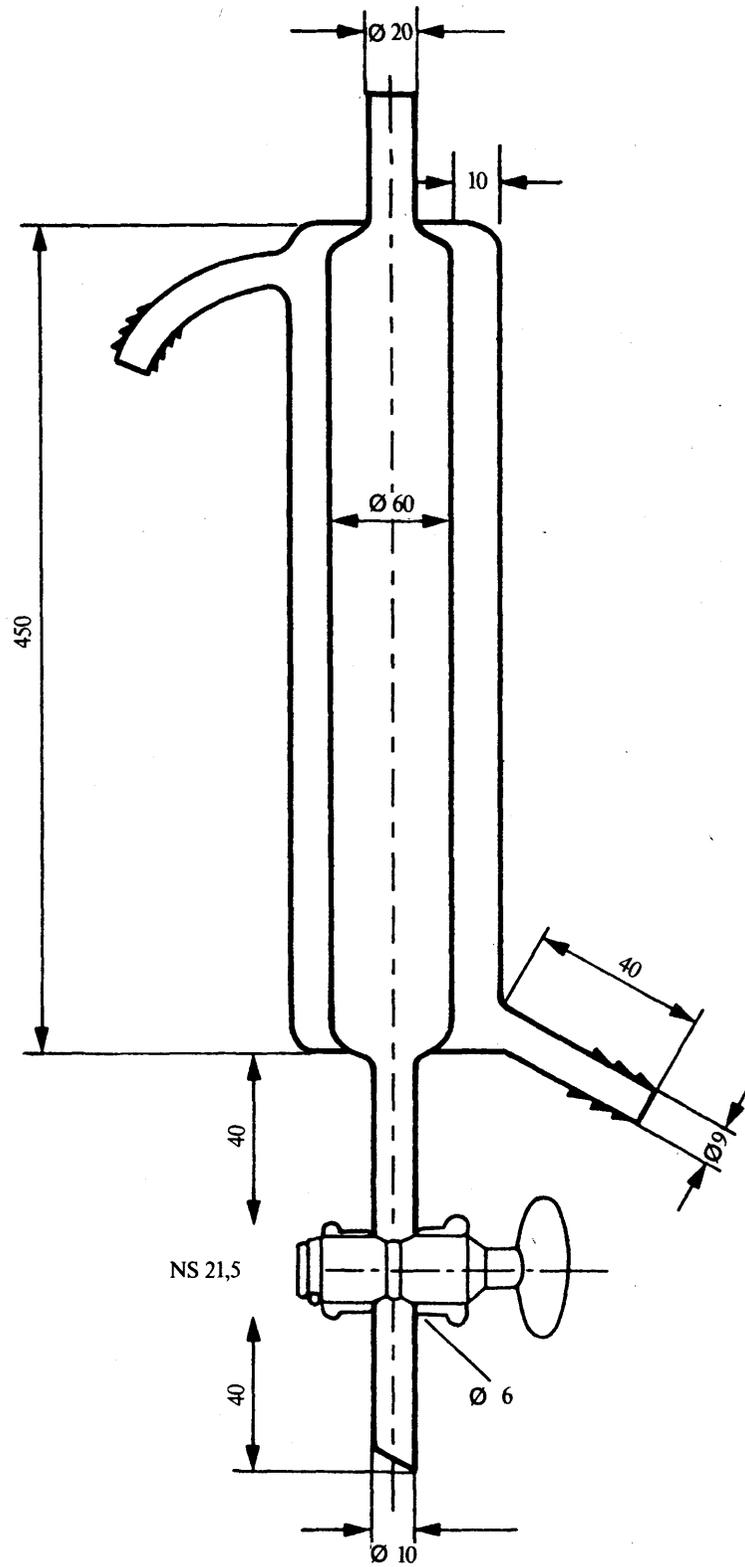


Figure 5

Appareil d'extraction des agents de surface

(Dimensions en millimètres)

