

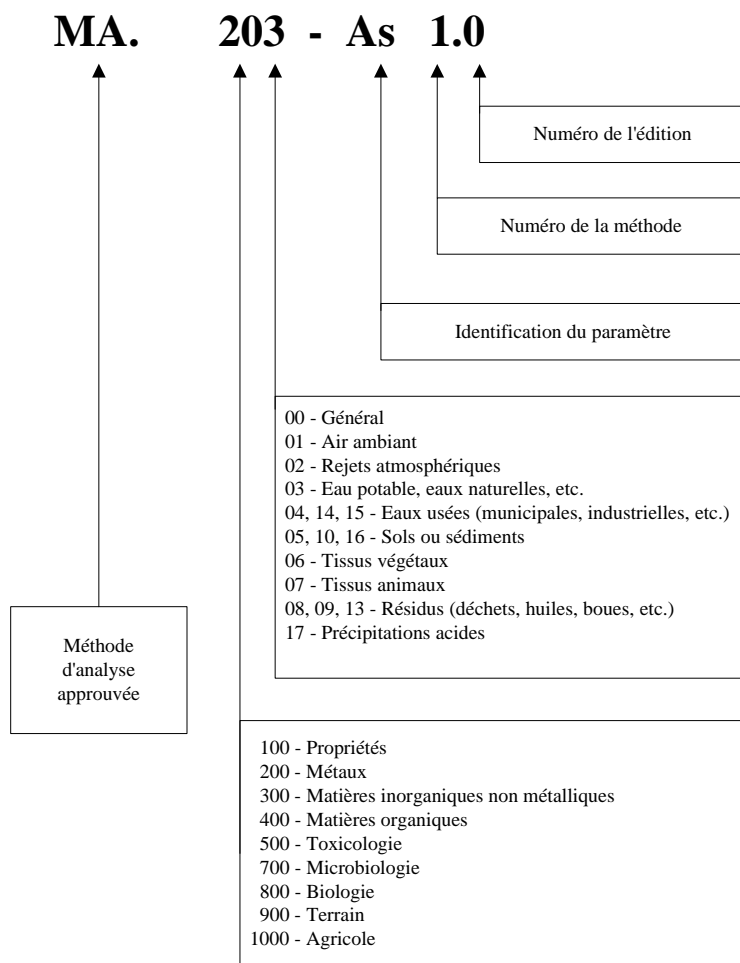
Méthode d'analyse



MA. 404 – I.Phé. 2.2

Détermination des composés phénoliques
(indice phéno) : méthode colorimétrique
automatisée avec l' amino-4-antipyrine

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des composés phénoliques (indice phénol) : méthode colorimétrique automatisée avec l'amino-4-antipyrine, MA. 404 – I.Phé. 2.2, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2012, 13 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddefp.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2012

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. INTERFÉRENCE	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Distillation	9
7.2. Dosage	10
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	11
Figure 1 – Schéma du système de dosage automatisé des phénols	13

INTRODUCTION

Le terme « phénol » regroupe un ensemble de molécules hydroxylées substituées, dérivées du benzène (phénols simples) et de ses homologues supérieurs (crésols) et de molécules à noyaux polycondensés (naphtols et naphtols sulfonés).

La portée de cette méthode englobe tous les phénols pouvant réagir avec l' amino-4-antipyrine et former des composés colorés absorbant à la longueur d'onde sélectionnée.

La composition des différents phénols présents dans un échantillon n'est pas prévisible, aussi aucun mélange universel d'étalons ne peut être sélectionné a priori. Par conséquent, le phénol (C_6H_5OH) sert d'étalon de référence. La réponse engendrée par tout autre composé phénolique sensible à ce test est reportée en tant que composés phénoliques. Tous les phénols ne réagissent pas également à ce test colorimétrique et leur sensibilité est généralement toujours plus faible que l'étalon choisi. Par conséquent, la concentration des composés phénoliques obtenue représente une concentration minimale en composés phénoliques.

Dans l'environnement, les principales sources de rejet de phénols sont reliées à l'industrie pétrolière, aux fonderies, aux industries chimiques et pharmaceutiques. Parfois, l'utilisation de revêtements bitumineux dans des canalisations ou des réservoirs peut, à l'occasion de mise en service ou de réparations, être la cause de l'introduction de quantités limitées de phénols dans les réseaux (aqueux/hydriques).

Selon le Règlement sur les déchets solides, la concentration en composés phénoliques dans une eau de lixiviation d'un lieu d'enfouissement sanitaire ne peut excéder 0,02 mg/l.

Cette méthode est tirée de la méthode n° 9066 intitulée « Phenolics (colorimetric, automated 4-AAP with distillation) » de l'Environmental Protection Agency.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des composés phénoliques dans les eaux et les composés phénoliques lixiviés dans les résidus solides.

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application sont indiqués dans le tableau suivant. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Paramètre	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
Composés phénoliques	0,002 mg/l	0,002 à 0,100 mg/l
Composés phénoliques lixiviés	0,02 mg/l	0,02 à 1,00 mg/l

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Dans une première étape, l'échantillon est distillé. Dans la seconde étape, l'échantillon est mélangé avec un tampon alcalin (pH à proximité de 10,3), du ferricyanure de potassium et avec une solution d' amino-4-antipyrine pour former un complexe coloré. L'absorbance à 505 nm est mesurée et comparée à une courbe d'étalonnage obtenue avec le phénol (C₆H₅OH).

3. INTERFÉRENCE

La plupart des interférences sont éliminées lors de la distillation.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Les échantillons doivent être conservés (en fonction de la matrice et du règlement) selon les recommandations décrites à la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* trouvé sur le site Internet du CEAEQ.

Pour les échantillons aqueux, prélever 125 ml d'échantillon représentatif dans un contenant de verre exempt de contaminants. Acidifier l'échantillon à pH < 2 en ajoutant suffisamment de H₂SO₄ 9 N. Pour les échantillons lixiviés, acidifier l'échantillon à pH <2 en ajoutant de H₂SO₄ 9 N après la filtration du lixiviat.

Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse pour les échantillons aqueux ne doit pas excéder 28 jours. Pour les lixiviats, le délai de conservation entre la lixiviation et le dosage ne doit pas excéder 28 jours.

5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre d'exemples.

- 5.1. Système automatisé Skalar pour le dosage de l'indice phénol
- 5.2. Système pour la microdistillation des composés phénoliques.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur à la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

- 6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7664-38-2)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.4. Chlorure de potassium, KCl (CAS n° 7447-40-7)
- 6.5. Ferricyanure de potassium, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (CAS n° 13746-66-2)
- 6.6. Acide borique, H_3BO_3 (CAS n° 10043-35-3)
- 6.7. 4-amino-antipyrine (CAS n° 83-07-8)
- 6.8. Phénol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (CAS n° 108-95-2)
- 6.9. Brij-35[®] (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.10. Solution d'hydroxyde de sodium 10 N

Peser exactement environ 400 g de NaOH (cf. 6.3) et dissoudre dans environ 500 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter jusqu'à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.11. Solution d'hydroxyde de sodium 1 N

Peser exactement environ 40 g de NaOH (cf. 6.3) et dissoudre dans environ 500 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter jusqu'à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.12. Solution d'acide sulfurique 9 N

Diluer 250 ml de H_2SO_4 (cf. 6.1) dans environ 700 ml d'eau; laisser refroidir et compléter jusqu'à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.13. Réactif de distillation

Diluer 100 ml de H_3PO_4 (cf. 6.2) dans environ 500 ml d'eau; laisser refroidir et compléter jusqu'à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve dans une bouteille ambrée.

- 6.14. Solution tampon

Peser exactement environ 0,5 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (cf. 6.5), 0,77 g de H_3BO_3 (cf. 6.6), 0,94 g de KCl (cf. 6.4) et dissoudre dans environ 200 ml d'eau. Ajouter 0,25 ml de Brij-35 (cf. 6.9) et compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution doit être **utilisée la journée même de sa préparation.**

6.15. Solution de 4-amino antipyrine

Peser exactement environ 0,16 g de 4-amino-antipyrine (cf. 6.7) et dissoudre dans environ 200 ml d'eau. Compléter à 250 ml avec de l'eau. Ajouter 0,25 ml de Brij-35® (cf. 6.9). Dégazer la solution sous vide pendant 15 minutes avant l'utilisation.

Cette solution doit être **utilisée la journée même de sa préparation.**

6.16. Solution **mère** de phénol de 1 000 mg/l

Peser exactement environ 1,000 g de phénol (cf. 6.8) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 4 ml de la solution H₂SO₄ 9 N (cf. 6.12) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

NOTE – Le phénol ne doit pas être liquide, ni décoloré. Éviter tout contact avec la peau.

Cette solution se conserve un an à 4 °C.

6.17. Solutions **intermédiaire** de phénol de 10 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 1 ml de la solution **mère** de phénol de 1 000 mg/l (cf. 6.16), ajouter 0,4 ml de la solution de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.12) et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve un an à 4 °C.

6.18. Solutions étalons de phénol

À l'aide de dilutions, préparer une série de solutions étalons ayant les concentrations suivantes :

Étalon	Concentration de phénol (mg/l)
1	0,000
2	0,010
3	0,050
4	0,100

Dans une série de fioles jaugées de 1 000 ml, introduire à l'aide de pipettes, 0, 1, 5 et 10 ml de la solution **intermédiaire** de phénol de 10 mg/l, 4 ml de la solution de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.12) et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent un an à 4 °C.

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 pour 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. DISTILLATION

NOTE – Pour la détermination des composés phénoliques lixiviés, la lixiviation est faite en suivant la méthode MA. 100 – Lix.com. 1.1.

La distillation des étalons et des échantillons se fait par microdistillation.

- Préchauffer le bloc chauffant à 135 °C (environ 40 minutes).
- Une portion des échantillons préalablement homogénéisés par agitation doit être ajustée à un pH de 4 avec une solution de NaOH 10 N (cf. 6.10) ou 1N (cf. 6.11).
- Fermer l'embout supérieur du tube capteur à l'aide d'une rondelle cirée et d'un bouchon.
- Placer les tubes d'échantillons sur le support.
- Pipetter 6,0 ml d'échantillon (pH ayant été ajusté à 4) dans chaque tube.

NOTE – Pour la détermination des composés phénoliques lixiviés, diluer la solution par un facteur de 10 avant de faire la distillation.

- Placer un tube capteur, filtre vers le bas, sur le tube d'échantillon et pousser avec la presse sur le tube capteur jusqu'à ce que le tube d'échantillon soit parfaitement enfoncé dans le tube capteur.
- Placer chaque ensemble de tubes ainsi formé dans le bloc chauffant le plus rapidement possible.
- Chauffer 65 minutes à reflux
- Lorsque terminé, enlever le tube d'échantillon du tube capteur à chaud en le remuant.

NOTE – Utiliser des gants car les tubes sont chauds.

- Laisser refroidir les tubes capteur pendant 10 minutes.
- Doser les échantillons dans les 24 heures suivant la distillation. Si l'échantillon est dosé immédiatement, procéder aux étapes suivantes. Si non, arrêter ici et conserver les tubes à 4 °C jusqu'au moment du dosage.

- Inverser et rincer les parois du tube de façon à homogénéiser le distillat en utilisant un mouvement de rotation.
- Une fois le tube inversé, briser le tube capteur par le milieu. Rincer la portion supérieure du tube avec de l'eau et l'ajouter au distillat. Conserver la partie jaugée du tube contenant le filtre. Jeter la portion avec la membrane.
- Dans la portion inférieure du tube (celle fermée par la rondelle cirée et le bouchon), ajouter de l'eau jusqu'à la marque de 6,0 ml.
- Mélanger l'échantillon en faisant un léger mouvement de rotation.

7.2. DOSAGE

Le dosage des composés phénoliques est fait en utilisant un analyseur colorimétrique automatisé. La couleur produite lorsque l'échantillon est mélangé avec un tampon alcalin, du ferricyanure de potassium et avec une solution d' amino-4-antipyrine est mesurée à 505 nm. La figure 1 représente le schéma de l'analyseur. **L'étalonnage de l'instrument est fait quotidiennement.**

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des composés phénoliques.

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

La courbe d'étalonnage (**courbe linéaire**) est tracée à partir **des mesures** de la hauteur des pics et des concentrations des solutions étalons.

La concentration des composés phénoliques dans l'échantillon d'eau est déterminée comme suit :

$$C = A \times F$$

où

C : composés phénoliques dans l'échantillon exprimés en phénol (mg/l);

A : concentration exprimée en phénol dans la solution dosée (mg/l);

F : facteur de dilution, si nécessaire.

La concentration des composés phénoliques lixiviés dans les échantillons solides est déterminée comme suit :

$$C = (A - B) \times F$$

où

- C : composés phénoliques dans l'échantillon exprimés en phénol (mg/l);
- A : concentration exprimée en phénol dans la solution dosée (mg/l);
- B : concentration exprimée en phénol dans le témoin (mg/l);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- Pour les liquides, le blanc est utilisé comme point pour la courbe. Pour les composés phénoliques lixiviés, la concentration du témoin ne doit pas être supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.
- Pour les liquides, les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de réplicats ne doivent pas différer de plus de 10 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification. Pour les échantillons lixiviés, les duplicatas et les réplicats ne doivent pas différer de plus de 30 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification
- 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.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement 70 % et 130 % pour les liquides.
- Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*, MA. 100 – Lix.com.1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Phenolics (colorimetric, automated 4-AAP with distillation)*, Method 9066, EPA, 1986.

SKALAR. *Analyse indice phenol*, No. 1497-001X, 2008.

SCHEMA DU MODULE

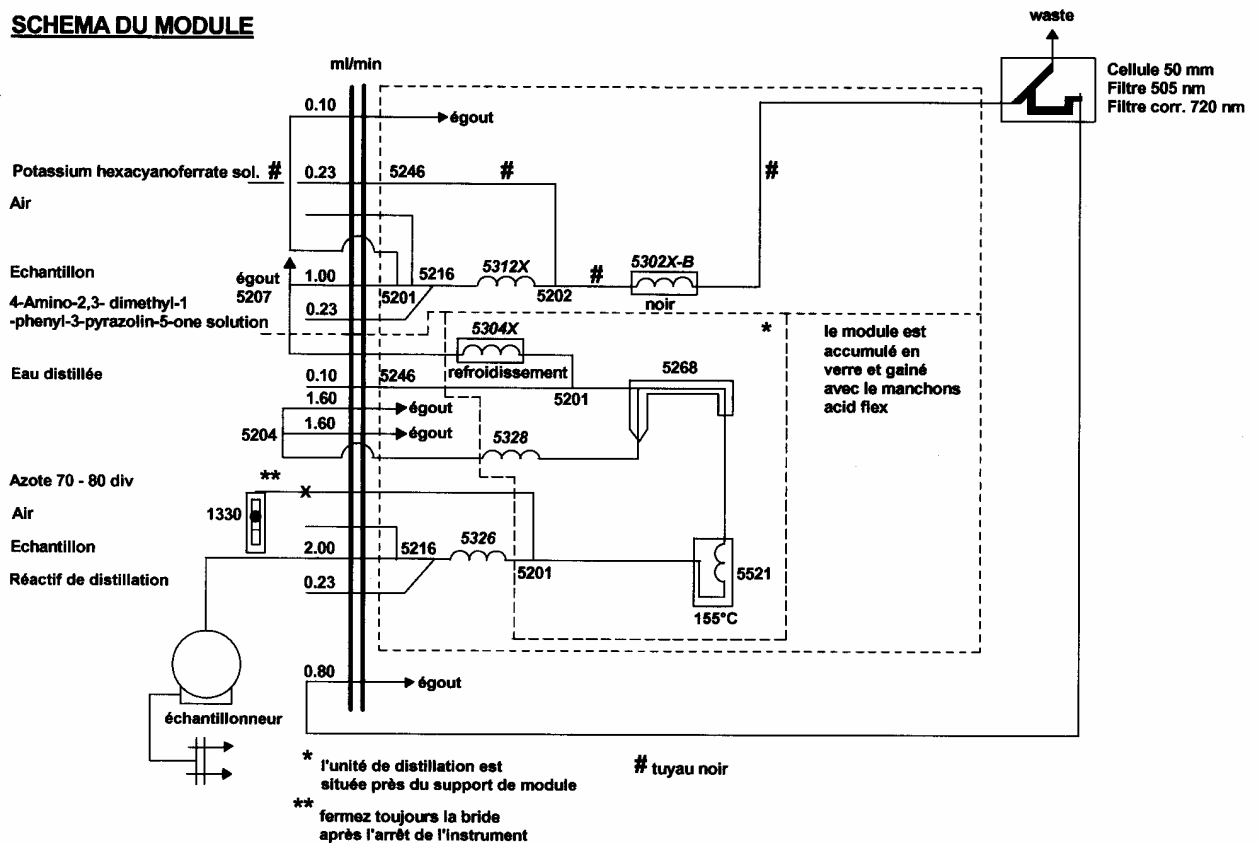


Figure 1 – Schéma du système de dosage automatisé des phénols