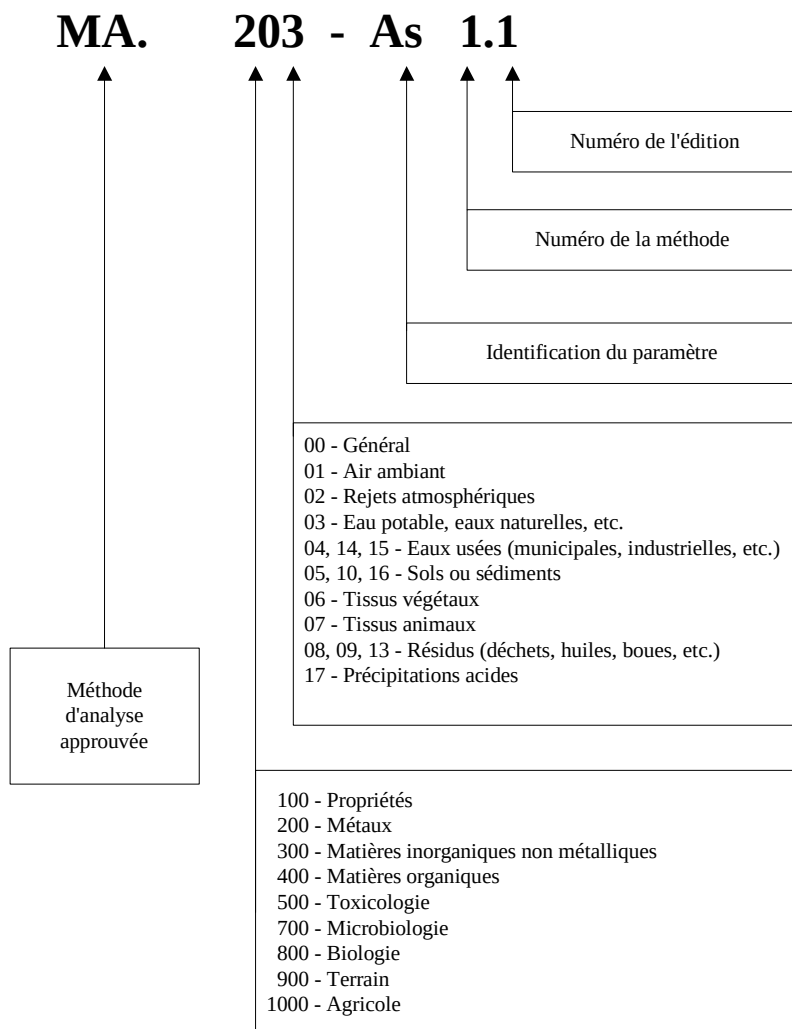


MA. 400 – Phé 1.0
Édition : 1999-04-23
Révision : 2003-10-08 (1)

Méthode d'analyse

Détermination des composés phénoliques :
dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée
à un spectromètre de masse après dérivation avec
l'anhydride acétique

Exemple de numérotation :



Historique de la méthode

En 1992, le Module des contaminants industriels organiques de la Direction des laboratoires du ministère de l'Environnement et de la Faune (MEF) a élaboré une méthode d'analyse (MENVIQ. 92.01/414 - Phé. 1.1) qui permettait initialement de satisfaire aux exigences du Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers (Q-2, r. 12.1) relatives à la détermination des composés phénoliques.

Cette méthode, utilisée d'abord pour des échantillons aqueux, fut par la suite (en 1994) adaptée à l'analyse des composés phénoliques dans des matières solides telles que les sols.

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 composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse
couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique. MA. 400 –
Phé 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 28 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	11
3.6. Justesse	11
3.7. Pourcentage de récupération	12
4. CONSERVATION	12
5. APPAREILLAGE	12
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	13
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	18
7.1. Préparation du matériel	18
7.2. Extraction des composés phénoliques	18
7.3. Dérivation des composés phénoliques	19
7.4. Dosage	21
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	24
8.1. Critères d'identification des composés phénoliques	24
8.2. Calcul des résultats	24
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	25
10. BIBLIOGRAPHIE	26
ANNEXE 1	27
ANNEXE 2	28

INTRODUCTION

Le terme phénol (composés phénoliques) regroupe un ensemble de molécules hydroxylées diversement substituées, dérivées du benzène (phénols simples) et de ses homologues supérieurs (ex. : crésols, guaiacols, catéchols, nitrophénols, eugénols, syringols, syringaldéhydes, vanillines et vératrols).

Les composés phénoliques sont utilisés comme désinfectants, biocides, produits de préservation, colorants, pesticides et produits chimiques organiques en médecine et dans l'industrie.

Les principales sources de rejet de composés phénoliques sont donc reliées aux industries chimiques et pharmaceutiques et aux fabricants des plastiques (ex. : résines de phénol-formaldéhyde) de même qu'à l'industrie pétrolière et aux fabriques de pâtes et papiers. Dans ce dernier cas, les usines qui utilisent le chlore (pour son action sur la lignine) comme agent de blanchiment pour la pâte sont susceptibles de rejeter dans leurs effluents des chlorophénols (ce groupe comprend aussi des chloro-guaiacols, chlorocatéchols, chlorosyringols et des chlorovanillines).

Parfois, l'utilisation de revêtements bitumineux dans des canalisations ou des réservoirs peut, à l'occasion de leur mise en service ou de réparations, être la cause de l'introduction de quantités limitées de composés phénoliques dans les réseaux.

Les composés phénoliques, et plus particulièrement certains dérivés de phénols halogénés, sont reconnus toxiques pour l'homme et l'environnement; de plus, même à de très faibles concentrations, leur saveur et leur odeur posent d'importants problèmes. Les composés phénoliques ne sont généralement pas éliminés par les divers procédés de traitement des eaux et lorsque les eaux sont désinfectées par chloration, les composés phénoliques peuvent être transformés en chlorophénols.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet l'identification et la quantification d'une quarantaine de composés phénoliques dans les échantillons solides et liquides aqueux.

Le domaine d'étalonnage utilisé pour le dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse (GC-MS) se situe entre 1 et 20 ng/μl de composés phénoliques.

Le domaine d'application, exprimé en mg/kg pour les solides et en μg/l pour les liquides aqueux, varie en fonction des quantités extraites et des dilutions effectuées sur les échantillons analysés.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination de la concentration des composés phénoliques s'effectue principalement en trois étapes. Pour les échantillons solides, la première étape permet d'extraire des matrices échantillonnées les composés phénoliques à l'aide de dichlorométhane. La seconde étape, commune aux échantillons solides et liquides, consiste à produire par synthèse *in situ* en phase aqueuse des dérivés acétates avec de l'anhydride acétique. De plus, un ajout d'étalons de recouvrement (« surrogates ») est effectué pour chacun des échantillons analysés.

Dans la troisième étape, après extraction double avec le dichlorométhane, les dérivés acétates produits sont concentrés puis analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) fonctionnant dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs (« SIM »).

La concentration des composés phénoliques est déterminée par comparaison des surfaces chromatographiques obtenues à un temps de rétention donné entre l'échantillon et celles de chacune des solutions d'étalonnage des composés phénoliques tout en tenant compte des surfaces obtenues pour les étalons volumétriques (nitrobenzène-d₅, 2-fluoro-biphényle et phénanthrène-d₁₀).

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 interférences peuvent être causées par des contaminants coextraits contenus dans les solvants, les réactifs et la verrerie. Tous les solvants et les réactifs doivent être régulièrement vérifiés par l'analyse de blancs de méthode.

Les interférences dues à une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration de composés phénoliques est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration en composés phénoliques est plus élevée.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection de chacun des composés phénoliques a été évaluée pour les matières liquides aqueuses et les matières solides. Les statistiques qui soutiennent ces données figurent aux annexes 1 et 2.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification de chacun des composés phénoliques a été évaluée pour les matières liquides aqueuses et les matières solides. Les statistiques qui soutiennent ces données figurent aux annexes 1 et 2.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité correspond au rapport entre le signal obtenu et la quantité de substance étalon injectée. Elle varie pour chacun des composés phénoliques et est fonction du spectromètre de masse, du voltage du multiplicateur, des conditions chromatographiques ainsi que de l'état de la colonne chromatographique utilisée. Selon les conditions chromatographiques présentées à la section 7.4.1, un microlitre d'une solution de 10 ng/µl donne une surface d'environ :

Composés	Ions de quantification (m/z)	Surface
Nitrobenzène-d ₅ (ét. vol.)	82,10	4,8 x 10 ⁵
	128,05	2,9 x 10 ⁵
Phénol-d ₅	99,05	2,3 x 10 ⁶
	141,05	3,0 x 10 ⁵
Phénol	94,10	2,4 x 10 ⁶
	136,05	3,6 x 10 ⁵
o-Crésol	107,05	8,6 x 10 ⁵
	108,05	2,1 x 10 ⁶
m-Crésol	107,05	8,7 x 10 ⁵
	108,05	1,9 x 10 ⁶
p-Crésol	107,05	1,1 x 10 ⁶
	108,05	1,9 x 10 ⁶
2-Chlorophénol-d ₄	131,95	1,8 x 10 ⁶
	133,95	6,1 x 10 ⁵
2-Chlorophénol	127,95	1,8 x 10 ⁶
	129,95	6,1 x 10 ⁵
3-Chlorophénol	127,95	1,2 x 10 ⁶
	129,95	4,1 x 10 ⁵
4-Chlorophénol	127,95	9,1 x 10 ⁵
	129,95	3,0 x 10 ⁵
2,4-Diméthylphénol	107,05	9,7 x 10 ⁵
	122,10	1,7 x 10 ⁶
Guaiacol	109,05	1,1 x 10 ⁶
	124,10	1,6 x 10 ⁶
2-Fluorobiphényle (ét. vol.)	172,05	2,1 x 10 ⁶
	171,05	7,9 x 10 ⁵
2,6-Dichlorophénol	161,95	9,9 x 10 ⁵
	163,95	6,5 x 10 ⁵
4-Chloro-3-méthylphénol	142,05	1,0 x 10 ⁶
	107,05	6,6 x 10 ⁵
2,4+2,5-Dichlorophénol	161,95	1,8 x 10 ⁶
	163,95	1,2 x 10 ⁶
3,5-Dichlorophénol	161,95	7,5 x 10 ⁵
	163,95	4,8 x 10 ⁵
Catéchol	110,05	2,4 x 10 ⁶
	152,10	5,6 x 10 ⁵
2,3-Dichlorophénol	161,95	7,3 x 10 ⁵
	163,95	4,8 x 10 ⁵
2-Nitrophénol	139,05	1,8 x 10 ⁶
	109,05	3,5 x 10 ⁵
3,4-Dichlorophénol	161,95	7,5 x 10 ⁵
	163,95	4,9 x 10 ⁵
4-Chloroguaiacol	157,95	1,3 x 10 ⁶
	159,95	4,2 x 10 ⁵
2,4,6-Trichlorophénol	195,95	6,2 x 10 ⁵
	197,95	6,1 x 10 ⁵

Composés	Ions de quantification (m/z)	Surface
4-Nitrophénol	139,05	$2,2 \times 10^4$
	109,05	$3,5 \times 10^4$
2,3,6-Trichlorophénol	195,95	$5,1 \times 10^5$
	197,95	$4,9 \times 10^5$
2,3,5-Trichlorophénol	195,95	$4,4 \times 10^5$
	197,95	$4,2 \times 10^5$
2,6-Dibromophénol	251,85	$7,3 \times 10^5$
	253,85	$3,7 \times 10^5$
2,4,5-Trichlorophénol	195,95	$5,7 \times 10^5$
	197,95	$5,6 \times 10^5$
4,5-Dichlorovératrole	206,00	$3,4 \times 10^5$
	208,00	$2,2 \times 10^5$
Eugénol	149,10	$1,9 \times 10^5$
	164,05	$6,8 \times 10^5$
4-Chlorocatéchol	144,00	$1,2 \times 10^6$
	146,00	$4,1 \times 10^5$
4,6-Dichloroguaiacol	191,95	$8,4 \times 10^5$
	193,95	$5,5 \times 10^5$
2,3,4-Trichlorophénol	195,95	$4,8 \times 10^5$
	197,95	$4,6 \times 10^5$
	199,95	$1,9 \times 10^5$
3,4,5-Trichlorophénol	195,95	$4,2 \times 10^5$
	197,95	$4,1 \times 10^5$
Phénanthrène-d ₁₀ (ét. vol.)	188,15	$9,8 \times 10^5$
	184,10	$1,4 \times 10^5$
4,5-Dichloroguaiacol	191,95	$5,7 \times 10^5$
	193,95	$3,7 \times 10^5$
Iso-eugénol	149,10	$1,9 \times 10^5$
	164,05	$7,6 \times 10^5$
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	230,00	$2,7 \times 10^5$
	232,00	$3,5 \times 10^5$
3,5-Dichlorocatéchol	178,00	$7,1 \times 10^5$
	180,00	$4,7 \times 10^5$
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	229,95	$3,5 \times 10^5$
	231,90	$4,5 \times 10^5$
3,4,5-Trichlorovératrol	240,00	$2,2 \times 10^5$
	242,00	$2,1 \times 10^5$
6-Chlorovanilline	186,00	$3,9 \times 10^5$
	187,95	$1,3 \times 10^5$
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	229,95	$2,7 \times 10^5$
	231,90	$3,5 \times 10^5$
4,5-Dichlorocatéchol	178,00	$5,0 \times 10^5$
	180,00	$3,3 \times 10^5$
3,4,5-Trichloroguaiacol	227,95	$3,2 \times 10^5$
	225,95	$3,3 \times 10^5$
2,4,6-Tribromophénol	329,80	$4,0 \times 10^5$
	331,80	$4,1 \times 10^5$

Composés	Ions de quantification (m/z)	Surface
Tétrachlorovératrole	276,00	$2,4 \times 10^5$
	274,00	$1,9 \times 10^5$
4,5,6-Trichloroguaiacol	225,95	$4,2 \times 10^5$
	227,95	$4,1 \times 10^5$
5,6-Dichlorovanilline	219,95	$2,2 \times 10^5$
	221,95	$1,5 \times 10^5$
Pentachlorophénol	265,80	$3,3 \times 10^5$
	267,80	$2,2 \times 10^5$
Pentachlorophénol- $^{13}\text{C}_6$	271,90	$3,1 \times 10^5$
	273,90	$2,0 \times 10^5$
	275,90	$5,8 \times 10^4$
3,4,5-Trichlorocatéchol	211,90	$2,5 \times 10^5$
	214,00	$2,5 \times 10^5$
Tétrachloroguaiacol	261,90	$3,3 \times 10^5$
	259,95	$2,6 \times 10^5$
3,4,5-Trichlorosyringol	255,95	$3,9 \times 10^5$
	257,95	$3,6 \times 10^5$
Tétrachlorocatéchol	245,90	$1,6 \times 10^5$
	247,85	$2,1 \times 10^5$

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité de chacun des composés phénoliques a été évaluée pour les matières liquides aqueuses et les matières solides. Les statistiques qui soutiennent ces données figurent aux annexes 1 et 2.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité de chacun des composé phénoliques a été évaluée pour les matières liquides aqueuses (7 données avec des niveaux variant de 5 à 150 µg/l) et les matières solides (7 données avec un niveau d'environ 45 mg/kg). Les statistiques qui soutiennent ces données figurent aux annexes 1 et 2.

3.6. JUSTESSE

La justesse de chacun des composés phénoliques a été évaluée pour les matières liquides aqueuses et les matières solides. Les statistiques qui soutiennent ces données figurent aux annexes 1 et 2.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération de chacun des composés phénoliques a été évalué pour les matières liquides aqueuses et les matières solides. Les statistiques qui soutiennent ces données figurent aux annexes 1 et 2.

4. CONSERVATION

Les échantillons de sol peuvent être conservés à 4 °C pour une période de 14 jours et indéfiniment à -20 °C. Pour la décongélation, placer l'échantillon à 4 °C pendant 24 heures. Les matières liquides aqueuses sont conservées à 4 °C pour une période de 28 jours.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un injecteur « split/splitless » ou d'un injecteur « on column » et couplé à un échantillonneur automatique
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m et d'un diamètre interne de 0,25 mm, de type DB-5.625 dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
- 5.3. Spectromètre de masse permettant l'impact électronique et fonctionnant dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs « SIM »
- 5.4. Système informatique d'acquisition et de traitement de données couplé à une imprimante.
- 5.5. Agitateur rotatif (de type « Rollacell »)
- 5.6. Évaporateur rotatif sous vide
- 5.7. Système d'évaporation sous jet d'azote
- 5.8. Balance dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.9. Extracteur à plaques chauffantes (de type « Soxhlet »)
- 5.10. Agitateur Vortex
- 5.11. Centrifugeuse pour fioles de 200 ml
- 5.12. Plaque agitatrice multipositions

NOTE – Toute la verrerie est lavée selon le document de référence interne DR-09-04-COL-01 intitulé : « Instructions de lavage ».

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

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

6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9) 10 N

Diluer, par exemple, 277 ml d' H_2SO_4 concentré dans environ 600 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.2. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2) 5, 0,5 et 0,01 N

Dissoudre, par exemple, 200 g de NaOH dans environ 600 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau (sln 5 N).

Diluer, par exemple, 100 ml de NaOH 5 N dans environ 600 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau (sln 0,5 N).

Diluer, par exemple, 20 ml de NaOH 0,5 N dans environ 600 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau (sln 0,01 N).

6.3. Carbonate de potassium, K_2CO_3 (CAS n° 584-08-7) 75 % P/V

Dissoudre, par exemple, 750 g de K_2CO_3 dans environ 700 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.4. Acide ascorbique, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (CAS n° 50-81-7) 10 % P/V

Dissoudre, par exemple, 10 g d'acide ascorbique dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau.

NOTE – Cette solution doit être préparée le jour même de son utilisation.

6.5. Sulfate de sodium anhydre, Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le Na_2SO_4 en le chauffant à 650 °C pendant une nuit, laisser refroidir au dessiccateur, puis transférer dans un contenant en verre.

6.6. Sulfate de magnésium anhydre, MgSO_4 (CAS n° 7487-88-9)

Traiter le MgSO_4 en le chauffant à 650 °C pendant une nuit, laisser refroidir au dessiccateur, puis transférer dans un contenant en verre.

6.7. Anhydride acétique, (CH₃CO)₂O (CAS n° 108-24-7)

6.8. Acétone, (CH₃)₂CO (CAS n° 67-64-1)

6.9. Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)

6.10. Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)

6.11. Solution d'étalons de recouvrement à 100 ng/μl et à 10 ng/μl

Une solution mère à environ 1 mg/ml de chacun des étalons de recouvrement est préparée dans du méthanol (*cf.* 6.10) puis un mélange de ces solutions est par la suite préparé dans du méthanol afin d'obtenir deux solutions, la première à une concentration de 100 ng/μl de chacun des étalons de recouvrement et la seconde à 10 ng/μl.

Étalons de recouvrement	CAS n°	Conc. initiale (mg/ml)	Conc. finale (ng/μl)	Conc. finale (ng/μl)
Phénol-d ₅	4165-62-2	1	100	10
2-Chlorophénol-d ₄		1	100	10
2,6-Dibromophénol	608-33-3	1	100	10
2,4,6-Tribromophénol	118-79-6	1	100	10
Pentachlorophénol- ¹³ C ₆	85380-74-1	1	100	10

6.12. Solution d'étalons volumétriques à 50 ng/μl

Une solution mère à environ 1 mg/ml de chacun des étalons volumétriques est préparée dans du dichlorométhane (*cf.* 6.9) puis un mélange de ces solutions est par la suite préparé dans du dichlorométhane afin d'obtenir une concentration de 50 ng/μl de chacun des étalons volumétriques.

Étalons volumétriques	CAS n°	Conc. initiale (mg/ml)	Conc. finale (ng/μl)
Nitrobenzène-d ₅	4165-60-0	1	50
2-Fluorobiphényle	321-60-8	1	50
Phénanthrène-d ₁₀	1517-22-2	1	50

6.13. Solution d'étalons de dosage à 10 ng/μl

Cette solution est soit obtenue à l'aide de mélanges de composés phénoliques en solution disponibles dans le commerce ou à partir des produits en poudre.

Étalons de dosage	CAS n°	Concentration (ng/μl)
Phénol	108-95-2	10
o-Crésol	95-48-7	10
m-Crésol	103-39-4	10
p-Crésol	106-44-5	10

Étalons de dosage	CAS n°	Concentration (ng/µl)
2-Chlorophénol	95-57-8	10
3-Chlorophénol	108-43-0	10
4-Chlorophénol	106-48-9	10
2,4-Diméthylphénol	105-67-9	10
Guaiacol	90-05-1	10
2,6-Dichlorophénol	87-65-0	10
4-Chloro-3-méthylphénol	59-50-7	10
2,4-Dichlorophénol	120-83-2	10
2,5-Dichlorophénol	583-78-8	10
3,5-Dichlorophénol	591-35-5	10
Catéchol	120-80-9	10
2,3-Dichlorophénol	576-24-9	10
2-Nitrophénol	88-75-5	10
3,4-Dichlorophénol	95-77-2	10
4-Chloroguaiacol	16766-30-6	10
2,4,6-Trichlorophénol	88-06-2	10
4-Nitrophénol	100-02-7	10
2,3,6-Trichlorophénol	933-75-5	10
2,3,5-Trichlorophénol	933-78-8	10
2,4,5-Trichlorophénol	95-95-4	10
4,5-Dichlorovératrol	2772-46-5	10
Eugénol	97-53-0	10
4-Chlorocatéchol	2138-22-9	10
4,6-Dichloroguaiacol	16766-31-7	10
2,3,4-Trichlorophénol	15950-66-0	10
3,4,5-Trichlorophénol	609-19-8	10
4,5-Dichloroguaiacol	2460-49-3	10
Iso-eugénol	97-54-1	10
3,5-Dichlorocatéchol	13673-92-2	10
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	935-95-5	10
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	58-90-2	10
3,4,5-Trichlorovératrol	16766-29-3	10
6-Chlorovanilline	18268-76-3	10
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	4901-51-3	10
4,5-Dichlorocatéchol	3428-24-8	10
3,4,5-Trichloroguaiacol	57057-83-7	10
Tétrachlorovératrol	944-61-6	10
4,5,6-Trichloroguaiacol	2668-24-8	10
5,6-Dichlorovanilline	18268-69-4	10
Pentachlorophénol	87-86-5	10
3,4,5-Trichlorocatéchol	56961-20-7	10
Tétrachloroguaiacol	2539-17-5	10
3,4,5-Trichlorosyringol	2539-26-6	10
Tétrachlorocatéchol	1198-55-6	10

Tous ces composés peuvent être dissous soit dans du méthanol (cf. 6.10), soit dans l'acétone (cf. 6.8), à l'exception des chlorovanillines, qui doivent être dissous uniquement dans l'acétone.

NOTE – Si seuls les chlorovanillines ont été préparés dans l'acétone, ne pas mélanger cette solution avec la solution contenant les autres composés phénoliques.

NOTE – En raison de sa courte période de conservation à cette concentration, la solution d'iso-eugénol est préparée chaque semaine et n'est pas combinée à la solution contenant les autres composés phénoliques. Par contre, la solution servant à préparer cette solution à 10 ng/μl est stable.

6.14. Solutions pour l'étalonnage du GC/MS

- Pour l'étalonnage du GC/MS lors de l'analyse d'échantillons solides : ajouter à 50 ml de dichlorométhane 100 μl, 500 μl, 1 ml et 2 ml de la solution d'étalons de recouvrement à 10 ng/μl (cf. 6.11) et les mêmes volumes des solutions d'étalons de dosage à 10 ng/μl (cf. 6.13). Ces solutions doivent subir les étapes présentées à la section 7.2.1.
- Pour l'étalonnage du GC/MS lors de l'analyse d'échantillons aqueux : ajouter à 250 ml d'eau acidifiée (5 ml d'H₂SO₄ 10 N dans un litre d'eau) 100 μl, 500 μl, 1 ml et 2 ml de la solution d'étalons de recouvrement à 10 ng/μl (cf. 6.11) et les mêmes volumes des solutions d'étalons de dosage à 10 ng/μl (cf. 6.13). Ces solutions doivent subir les étapes présentées à la section 7.3.

Étalons de dosage	Concentration (ng/μl)			
Phénol	1	5	10	20
o-Crésol	1	5	10	20
m-Crésol	1	5	10	20
p-Crésol	1	5	10	20
2-Chlorophénol	1	5	10	20
3-Chlorophénol	1	5	10	20
4-Chlorophénol	1	5	10	20
2,4-Diméthylphénol	1	5	10	20
Guaiacol*	1	5	10	20
2,6-Dichlorophénol	1	5	10	20
4-Chloro-3-méthylphénol	1	5	10	20
2,4-Dichlorophénol	1	5	10	20
2,5-Dichlorophénol	1	5	10	20
3,5-Dichlorophénol	1	5	10	20
Catéchol*	1	5	10	20
2,3-Dichlorophénol	1	5	10	20
2-Nitrophénol	1	5	10	20
3,4-Dichlorophénol	1	5	10	20
4-Chloroguaiacol*	1	5	10	20
2,4,6-Trichlorophénol	1	5	10	20
4-Nitrophénol	1	5	10	20

Étalons de dosage	Concentration (ng/μl)			
2,3,6-Trichlorophénol	1	5	10	20
2,3,5-Trichlorophénol	1	5	10	20
2,4,5-Trichlorophénol	1	5	10	20
4,5-Dichlorovératrol*	1	5	10	20
Eugénol*	1	5	10	20
4-Chlorocatéchol*	1	5	10	20
4,6-Dichloroguaiacol*	1	5	10	20
2,3,4-Trichlorophénol	1	5	10	20
3,4,5-Trichlorophénol	1	5	10	20
4,5-Dichloroguaiacol*	1	5	10	20
Iso-eugénol*	1	5	10	20
3,5-Dichlorocatéchol*	1	5	10	20
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	1	5	10	20
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	1	5	10	20
3,4,5-Trichlorovératrol*	1	5	10	20
6-Chlorovanilline*	1	5	10	20
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	1	5	10	20
4,5-Dichlorocatéchol*	1	5	10	20
3,4,5-Trichloroguaiacol*	1	5	10	20
Tétrachlorovératrol*	1	5	10	20
4,5,6-Trichloroguaiacol*	1	5	10	20
5,6-Dichlorovanilline*	1	5	10	20
Pentachlorophénol	1	5	10	20
3,4,5-Trichlorocatéchol*	1	5	10	20
Tétrachloroguaiacol*	1	5	10	20
3,4,5-Trichlorosyringol*	1	5	10	20
Tétrachlorocatéchol*	1	5	10	20

Étalons de recouvrement	Concentration (ng/μl)			
Phénol-d ₅	1	5	10	20
2-Chlorophénol-d ₄	1	5	10	20
2,6-Dibromophénol	1	5	10	20
2,4,6-Tribromophénol	1	5	10	20
Pentachlorophénol- ¹³ C ₆	1	5	10	20

Étalons volumétriques	Concentration (ng/μl)			
Nitrobenzène-d ₅	10	10	10	10
2-Fluorobiphényle	10	10	10	10
Phénanthrène-d ₁₀	10	10	10	10

* Considérés uniquement dans les échantillons aqueux

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 (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

- Tout le matériel utilisé (verrerie, pinces, laine de verre, Na_2SO_4 , etc.) doit préalablement être décontaminé avec les solvants appropriés.

7.2. EXTRACTION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

7.2.1. Échantillons solides

- Pour chaque série d'échantillon solide, préparer un blanc de méthode avec du sulfate de magnésium, MgSO_4 (cf. 6.6).
- Peser précisément environ 10 g d'échantillon dans un becher. Noter le poids exact de l'échantillon mesuré. Ajouter 10 g de MgSO_4 . Mélanger jusqu'à l'obtention d'un matériel sec et laisser reposer environ 15 minutes à la température de la pièce. **Si le matériel est encore humide, ajouter un poids connu de MgSO_4** et en tenir compte lors de la préparation du blanc de méthode.
- Transférer tout l'échantillon ainsi traité dans une cartouche pour extracteur à plaques chauffantes et ajouter 100 μl de la solution combinée d'étalons de recouvrement de 100 ng/ μl (cf. 6.11).
- Ajouter 300 ml de dichlorométhane (cf. 6.9) dans le ballon à fond plat de l'extracteur et effectuer le montage du « Soxhlet ».
- Chauffer jusqu'à l'obtention d'un rythme d'environ 20 cycles/heure pendant une nuit.
- Laisser refroidir et transférer tout le dichlorométhane contenu dans le siphon ainsi que celui restant dans la cartouche dans le ballon à fond plat.
- Rincer l'extracteur avec du dichlorométhane et transférer le matériel de rinçage dans le ballon à fond plat.
- Évaporer sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 50 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain est ajustée entre 25 °C et 30 °C.
- **Les solutions servant à l'étalonnage du GC/MS pour l'analyse des échantillons solides (cf. 6.14) subissent toutes les étapes subséquentes.**

- Ajouter 70 ml de NaOH 0,01 N (cf. 6.2), agiter pendant environ 30 minutes avec un agitateur magnétique.
- Transférer le liquide dans une ampoule à décantation, séparer les phases en retournant la phase organique (phase inférieure) dans le ballon à fond plat et en récupérant la phase aqueuse basique dans un erlenmeyer.
- Extraire une seconde fois pendant environ 30 minutes la phase organique avec 70 ml de NaOH 0,01 N à l'aide de l'agitateur magnétique.
- Séparer à nouveau les phases. La phase organique peut être conservée pour d'autres fins; quant à la phase aqueuse, la joindre à l'erlenmeyer contenant la première fraction aqueuse.
- Transférer dans une bouteille de type « Rollacell ».
- Compléter à un volume d'environ 250 ml avec de l'eau acidifiée (5 ml d'H₂SO₄ 10 N (cf. 6.1) dans un litre d'eau).
- Vérifier que le pH est ≤ 2 . Ajuster si nécessaire.
- Procéder à la dérivation des composés phénoliques telle que décrite à la section 7.3.

7.2.2. Échantillons liquides aqueux

- Pour chaque série d'échantillon aqueux, préparer un blanc de méthode avec 250 ml d'eau acidifiée (5 ml d'H₂SO₄ 10 N dans un litre d'eau).
- Introduire 250 ml d'échantillon acidifié dans une bouteille de 1 litre à goulot étroit.

NOTE – Si un volume d'échantillon inférieur à 250 ml est utilisé pour l'analyse, compléter à 250 ml avec de l'eau acidifiée.

- Ajouter 100 µl de la solution combinée d'étalons de recouvrement de 100 ng/µl (cf. 6.11).
- Procéder à la dérivation des composés phénoliques telle que décrite à la section 7.3.

7.3. DÉRIVATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

- Uniquement lorsque l'échantillon de départ est d'origine aqueuse ou s'il s'agit des solutions d'étalonnage du GC/MS pour l'analyse des échantillons aqueux (cf. 6.14), ajouter 1,5 ml de la solution d'acide ascorbique 10 % (P/V) (cf. 6.4).
- Ajouter 5 ml de la solution de K₂CO₃ 75 % (P/V) (cf. 6.3) et 5 ml d'anhydride acétique (cf. 6.7).

NOTE – L'acide ascorbique est ajouté afin d'empêcher l'oxydation des catéchols et des vanillines et ainsi de faciliter leur dérivation.

- Mélanger à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 3 à 5 minutes et laisser reposer pendant au moins 45 minutes.
- Ajouter 70 ml de dichlorométhane (*cf.* 6.9). Agiter légèrement et laisser échapper la surpression. Bien sécher le goulot de la bouteille, si nécessaire y déposer un carré de téflon décontaminé et fermer hermétiquement.
- Placer sur l'agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant une nuit.
- Transférer le liquide dans une ampoule à décantation et laisser décanter.
- Récupérer la phase organique (phase inférieure) dans un erlenmeyer.
- Remettre la phase aqueuse dans la bouteille pour une deuxième extraction avec 70 ml de dichlorométhane. Placer sur l'extracteur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant 1 heure.
- Transférer à nouveau le liquide dans l'ampoule et bien rincer la bouteille avec deux portions d'environ 10 ml de dichlorométhane. Joindre le rinçage à l'ampoule et laisser décanter.
- Séparer en ajoutant la phase organique à l'erlenmeyer contenant la première portion d'extrait.
- Jeter la phase aqueuse.
- Retransférer la phase organique à l'ampoule. Bien rincer les contenants et joindre les rinçages à l'ampoule.
- Ajouter 100 ml d'une solution de NaOH 0,5 N (*cf.* 6.2) à l'ampoule.
- Agiter manuellement pendant 1 minute et laisser décanter.
- Récupérer et assécher la phase organique (phase inférieure) en la faisant passer à travers une colonnette contenant environ 6 cm de Na₂SO₄ (*cf.* 6.5) puis en la recueillant dans un ballon à évaporation de 500 ml. Rincer la colonnette avec de petites portions de dichlorométhane.
- Évaporer sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain est ajustée entre 25 °C et 30 °C.
- Transférer dans un microflacon (vial) préétalonné à 500 µl pour les échantillons et à 1 ml pour les solutions d'étalonnage du GC/MS (*cf.* 6.14). Concentrer l'extrait recueilli sous un jet d'azote jusqu'à l'obtention d'un volume inférieur au volume désiré.

- Ajouter l'équivalent de 100 µl de la solution combinée d'étalons volumétriques (à 50 ng/µl) (cf. 6.12) par 500 µl de volume final et compléter au volume final désiré avec du dichlorométhane.
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.4.

7.4. DOSAGE

7.4.1. Conditions instrumentales

Les conditions du chromatographe en phase gazeuse utilisées sont les suivantes :

INJECTEUR : « Splitless » température de l'injecteur 250 °C ou « On column » à la température du GC.

COLONNE : Colonne de type DB-5.625 d'une longueur de 30 m x 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm
Débit : 1 ml/min

Température initiale: 40 °C durant 0,5 minute

1^{er} palier de programmation :

Taux : 20 °C/min

Final : 120 °C

2^e palier de programmation :

Taux : 2 °C/min

Final : 170 °C pendant 5 minutes

3^e palier de programmation :

Taux : 25 °C/min

Final : 270 °C pendant 10 minutes

VOLUME D'INJECTION : 1 µl

Les conditions du spectromètre de masse utilisées sont les suivantes :

MODE D'IONISATION : impact électronique

MODE D'ACQUISITION : ions sélectifs

INTERFACE : directe à 290 °C

MULTIPLICATEUR : tel que requis

Tableau récapitulatif des conditions d'analyse utilisées :

Nom du composé	Étalon volumétrique utilisé	Ions de quantification (m/z)		T. de réten. app. min.
	Nitrobenzène-d ₅	82,10	128,05	6,30
Phénol-d ₅	Idem	99,05	141,05	5,95
Phénol	Idem	94,10	136,05	5,98
o-Crésol	Idem	107,05	108,05	6,98
m-Crésol	Idem	107,05	108,05	7,41
p-Crésol	Idem	107,05	108,05	7,52
2-Chlorophénol-d ₄	Idem	131,95	133,95	8,06
2-Chlorophénol	Idem	127,95	129,95	8,06
3-Chlorophénol	Idem	127,95	129,95	8,64
4-Chlorophénol	Idem	127,95	129,95	8,80
2,4-Diméthylphénol	Idem	107,05	122,10	8,86
Guaiacol	Idem	109,05	124,10	9,28
	2-Fluorobiphényle	172,05	171,05	12,43
2,6-Dichlorophénol	Idem	161,95	163,95	10,99
4-Chloro-3-méthylphénol	Idem	142,05	107,05	11,35
2,4+2,5-Dichlorophénol	Idem	161,95	163,95	11,63
3,5-Dichlorophénol	Idem	161,95	163,95	12,04
Catéchol	Idem	110,05	152,10	12,43
2,3-Dichlorophénol	Idem	161,95	163,95	12,54
2-Nitrophénol	Idem	139,05	109,05	12,85
3,4-Dichlorophénol	Idem	161,95	163,95	13,48
4-Chloroguaiacol	Idem	157,95	159,95	14,07
2,4,6-Trichlorophénol	Idem	195,95	197,95	14,70
4-Nitrophénol	Idem	139,05	109,05	15,84
2,3,6-Trichlorophénol	Idem	195,95	197,95	16,40
2,3,5-Trichlorophénol	Idem	195,95	197,95	16,74
2,6-Dibromophénol	Idem	251,85	253,85	16,99
2,4,5-Trichlorophénol	Idem	195,95	197,95	17,00
4,5-Dichlorovératrole	Idem	206,00	208,00	17,47
Eugénol	Idem	149,10	164,05	17,82
4-Chlorocatéchol	Idem	144,00	146,00	18,08
4,6-Dichloroguaiacol	Idem	191,95	193,95	18,70
2,3,4-Trichlorophénol	Idem	195,95 199,95	197,95	18,78
3,4,5-Trichlorophénol	Idem	195,95	197,95	19,45
	Phénanthrène-d ₁₀	188,15	184,10	29,81
4,5-Dichloroguaiacol	Idem	191,95	193,95	21,11
Iso-eugénol	Idem	149,10	164,05	21,93
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	Idem	230,00	232,00	22,09
3,5-Dichlorocatéchol	Idem	178,00	180,00	22,17
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	Idem	229,95	231,90	22,30
3,4,5-Trichlorovératrol	Idem	240,00	242,00	22,85
6-Chlorovanilline	Idem	186,00	187,95	23,69
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	Idem	229,95	231,90	25,09
4,5-Dichlorocatéchol	Idem	178,00	180,00	25,30
3,4,5-Trichloroguaiacol	Idem	227,95	225,95	26,19

Nom du composé	Étalon volumétrique utilisé	Ions de quantification (m/z)		T. de réten. app. min.
2,4,6-Tribromophénol	Idem	329,80	331,80	27,02
Tétrachlorovératrol	Idem	276,00	273,90	26,30
4,5,6-Trichloroguaiacol	Idem	225,95	227,95	27,87
5,6-Dichlorovanilline	Idem	219,95	221,95	30,05
Pentachlorophénol	Idem	265,80	267,80	30,70
Pentachlorophénol- ¹³ C ₆	Idem	271,90 273,90	275,90	30,69
3,4,5-Trichlorocatéchol	Idem	211,90	214,00	31,17
Tétrachloroguaiacol	Idem	261,90	259,95	32,32
3,4,5-Trichlorosyringol	Idem	255,95	257,95	33,45
Tétrachlorocatéchol	Idem	245,90	247,85	36,38

NOTE – Pour le dosage du Pentachlorophénol-¹³C₆, lorsque la concentration du Pentachlorophénol non marqué est plus élevée que 20 ng/µl, il faut utiliser le 2^e ou le 3^e ion du Pentachlorophénol-¹³C₆ pour quantifier ce dernier.

7.4.2. Réglage du spectromètre de masse

Avant de procéder à toute série de dosage des échantillons, faire un « Autotune » du spectromètre de masse à l'aide du perfluorotributylamine (PFTBA). Ce composé est utilisé afin de calibrer le spectromètre de masse et de s'assurer de la constance des différents voltages de l'appareil. L'intensité relative et la résolution des ions de masse (m/z) 69, 219 et 502 sont vérifiées et ajustées au besoin. Ce réglage est lors de l'analyse de toute nouvelle séquence d'échantillons.

7.4.3. Étalonnage

Étalonner le GC/MS à l'aide des quatre solutions d'étalonnage 1, 5, 10 et 20 ng/µl (cf. 6.14). Pour ce faire, la régression quadratique, linéaire ou le facteur de réponse moyen est utilisé selon la meilleure justesse obtenue lors de la relecture de l'étalon de plus bas niveau. Un minimum de trois points d'étalonnage doivent être utilisés. À noter que les points utilisés pour la construction de ces courbes de régression doivent être le plus près possible de celle-ci. Dans le cas de la courbe de régression linéaire, le facteur de corrélation doit être supérieur à 0,99 pour au moins 85 % des composés présents dans le mélange de standard d'étalonnage : pour l'utilisation du facteur de réponse moyen, l'écart type ne doit pas être supérieur à 20 % pour 90 % des composés.

L'étalonnage du GC/MS est effectué lors de l'analyse de toute nouvelle séquence d'échantillons.

Il est à noter que pour l'analyse des échantillons de sol, seuls les composés phénoliques mentionnés dans la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés sont considérés.

7.4.4. Séquence de dosage

Injecter les étalons, échantillons et élément de contrôle de la qualité selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif. Le volume injecté est de 1 µl.

- 1- Étalon de 5 ng/µl (2 x)
 - 2- Étalon de 1 ng/µl
 - 3- Étalon de 10 ng/µl
 - 4- Étalon de 20 ng/µl
 - 5- Blanc de méthode
 - 6- Éléments de contrôle de la qualité
 - 7- Série d'échantillons (entre 5 et 8)
 - 8- Étalon de 5 ou 10 ng/µl en alternance
 - 9- Série d'échantillons (entre 5 et 8)
 - 10- Étalon de 5 ou 10 ng/µl en alternance
- etc.

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à $\pm 20 \%$ de la valeur attendue de l'échantillon de 5 ou 10 ng/µl pour 90 % des composés présent dans ce mélange.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

Le rapport des temps de rétention obtenus pour chacun des deux ions choisis par composé phénolique doit être égal à $1 \pm 5 \%$ et le temps de rétention ne doit pas être différent de plus de 0,4 minute par rapport au temps de rétention du même composé dans la solution d'étalonnage.

Le rapport des concentrations obtenues pour chacun des deux ions choisis par composé phénolique doit être égal à $1 \pm 20 \%$.

8.2. CALCUL DES RÉSULTATS

Les composés phénoliques sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des quatre solutions étalons. La réponse des différents composés phénoliques parmi les solutions étalons est comparée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. La section 7.4.1 décrit les composés phénoliques et leur étalon volumétrique correspondant.

Pour les échantillons solides, seuls les composés phénoliques mentionnés dans la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés sont considérés et les résultats sont exprimés en mg/kg de composés phénoliques (sur une base sèche*) d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V}{Q} \times F$$

où

- C : concentration des composés phénoliques contenus dans l'échantillon (mg/kg);
A : concentration des composés phénoliques contenus dans l'extrait injecté (ng/µl) ;
V : volume final de l'extrait analysé (ml);
Q : poids d'échantillon analysé sur base sèche (g);
F : facteur de dilution, si nécessaire;
* : le pourcentage d'humidité est déterminé sur un autre sous-échantillon.

Pour les échantillons liquides aqueux, les résultats sont exprimés en µg/l de composés phénoliques d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V \times 1000}{Q} \times F$$

où

- C : concentration des composés phénoliques contenus dans l'échantillon (µg/l);
A : concentration des composés phénoliques contenus dans l'extrait injecté (ng/µl) ;
V : volume final de l'extrait analysé (ml);
Q : volume d'échantillon analysé (ml);
F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Le blanc de la méthode doit être inférieur à la limite de quantification.

Le pourcentage de récupération d'au moins 80 % des étalons de recouvrement doit se situer dans les intervalles correspondants à 3 écarts de la moyenne du pourcentage de récupération de chacun des étalons de recouvrement suivants :

Étalons de recouvrement	% de récupération attendu dans les échantillons solides	% de récupération attendu dans les échantillons aqueux
2-Chlorophénol-d ₄	*	*
Phénol-d ₅	10-140	20-140
2,6-Dibromophénol	50-130	60-130
2,4,6-Tribromophénol	40-130	50-130
Pentachlorophénol- ¹³ C ₆	30-140	20-140

* Nouvel étalon de recouvrement

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 délégué qualité.

10. BIBLIOGRAPHIE

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.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE DU QUÉBEC, DIRECTION DES POLITIQUES DU SECTEUR INDUSTRIEL, Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, 1998, 124 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical/Chemical Methods - Method 8270, SW- 846, 1986.

ANNEXE 1

Validation statistique pour les matières liquides aqueuses

Composés	LDM (µg/l)	LQM (µg/l)	Répliquabilité (µg/l)	Justesse (%)	Répétabilité (%)	Récupération (%)
Phénol	0,09	0,31	0,02	160	17,3	160
o-Crésol	0,14	0,48	0,03	116	20,4	116
m-Crésol	0,18	0,59	0,04	123	16,0	123
p-Crésol	0,16	0,53	0,04	126	16,4	126
2-Chlorophénol	0,15	0,49	0,03	115	8,2	115
3-Chlorophénol	0,14	0,48	0,03	116	9,2	116
4-Chlorophénol	0,15	0,51	0,04	115	8,6	115
2,4-Diméthylphénol	0,16	0,53	0,04	122	22,0	122
Guaiacol	0,18	0,59	0,04	123		123
2,6-Dichlorophénol	0,13	0,45	0,03	111	5,3	111
4-Chloro-3-méthylphénol	0,31	1,04	0,07	87		87
2,4+2,5-Dichlorophénol	0,20	0,68	0,05	113	5,2	113
3,5-Dichlorophénol	0,12	0,39	0,03	113	5,3	113
Catéchol	0,22	0,72	0,05	117		117
2,3-Dichlorophénol	0,08	0,28	0,02	113	4,8	113
2-Nitrophénol	0,25	0,84	0,06	108	9,8	108
3,4-Dichlorophénol	0,11	0,35	0,03	113	5,3	113
4-Chloroguaiacol	0,11	0,36	0,03	109	9,1	109
2,4,6-Trichlorophénol	0,11	0,36	0,03	108	7,0	108
4-Nitrophénol	0,17	0,58	0,04	113	10,1	113
2,3,6-Trichlorophénol	0,14	0,45	0,03	104	7,3	104
2,3,5-Trichlorophénol	0,12	0,40	0,03	106	7,2	106
2,4,5-Trichlorophénol	0,13	0,42	0,03	104	9,5	104
4,5-Dichlorovératrol	0,10	0,32	0,02	106		106
Eugénol	0,25	0,82	0,06	112		112
4-Chlorocatéchol	0,10	0,33	0,02	100	6,9	100
4,6-Dichloroguaiacol	0,11	0,38	0,03	103	7,3	103
2,3,4-Trichlorophénol	0,12	0,41	0,03	104	13,6	104
3,4,5-Trichlorophénol	0,13	0,43	0,03	105	9,3	105
4,5-Dichloroguaiacol	0,15	0,49	0,03	113	8,8	113
Isoeugénol	0,17	0,57	0,04	113		113
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	0,12	0,41	0,03	108	8,8	108
3,5-Dichlorocatéchol	0,14	0,46	0,03	110		110
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	0,13	0,44	0,03	108	10,5	108
3,4,5-Trichlorovératrol	0,12	0,41	0,03	108		108
6-Chlorovanilline	0,21	0,69	0,05	112	9,5	112
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	0,12	0,39	0,03	111	10,4	111
4,5-Dichlorocatéchol	0,11	0,36	0,03	106	8,9	106
3,4,5-Trichloroguaiacol	0,13	0,45	0,03	104	7,4	104
Tétrachlorovératrol	0,12	0,41	0,03	103		103
4,5,6-Trichloroguaiacol	0,11	0,36	0,03	103	8,7	103
5,6-Dichlorovanilline	0,25	0,83	0,06	103	27,2	103
Pentachlorophénol	0,12	0,42	0,03	108	12,4	108
3,4,5-Trichlorocatéchol	0,10	0,32	0,02	113	9,2	113
Tétrachloroguaiacol	0,12	0,41	0,03	109	5,3	109
3,4,5-Trichlorosyringol	0,11	0,37	0,03	104	7,6	104
Tétrachlorocatéchol	0,10	0,33	0,02	125	13,5	125

ANNEXE 2

Validation statistique pour les matières solides

Composés	LDM (mg/kg)	LQM (mg/kg)	Répliquabilité (mg/kg)	Justesse (%)	Répétabilité (%)	Récupération (%)
Phénol	0,06	0,21	0,03	139	15,7	69
o-Crésol	0,03	0,09	0,01	117	14,2	117
m-Crésol	0,04	0,13	0,01	92	16,0	92
p-Crésol	0,03	0,09	0,01	101	15,6	101
2-Chlorophénol	0,03	0,10	0,01	107	16,2	107
3-Chlorophénol	0,02	0,06	0,004	104	19,7	104
4-Chlorophénol	0,02	0,08	0,01	121	16,1	121
2,4-Diméthylphénol	0,03	0,09	0,01	123	26,2	123
2,6-Dichlorophénol	0,01	0,03	0,002	95	11,9	95
4-Chloro-3-méthyle phénol	0,02	0,07	0,01	145		145
2,4+2,5-Dichlorophénol	0,05	0,18	0,01	93	12	93
3,5-Dichlorophénol	0,02	0,08	0,01	84	10,3	84
2,3-Dichlorophénol	0,02	0,05	0,004	121	12,4	121
2-Nitrophénol	0,05	0,15	0,01	163	13,6	163
3,4-Dichlorophénol	0,02	0,06	0,005	124	11,9	124
2,4,6-Trichlorophénol	0,01	0,04	0,003	123	10,4	123
4-Nitrophénol	0,04	0,14	0,01	153	5,4	153
2,3,6-Trichlorophénol	0,02	0,06	0,005	120	9,2	120
2,3,5-Trichlorophénol	0,04	0,13	0,01	135	9,5	135
2,4,5-Trichlorophénol	0,03	0,09	0,01	113	9,1	113
2,3,4-Trichlorophénol	0,02	0,06	0,005	103	6,4	103
3,4,5-Trichlorophénol	0,04	0,14	0,01	129	6,8	129
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	0,02	0,06	0,005	97	12,2	97
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	0,02	0,06	0,005	129	14,8	129
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	0,01	0,04	0,003	104	11,4	104
Pentachlorophénol	0,02	0,05	0,004	108	11,4	108