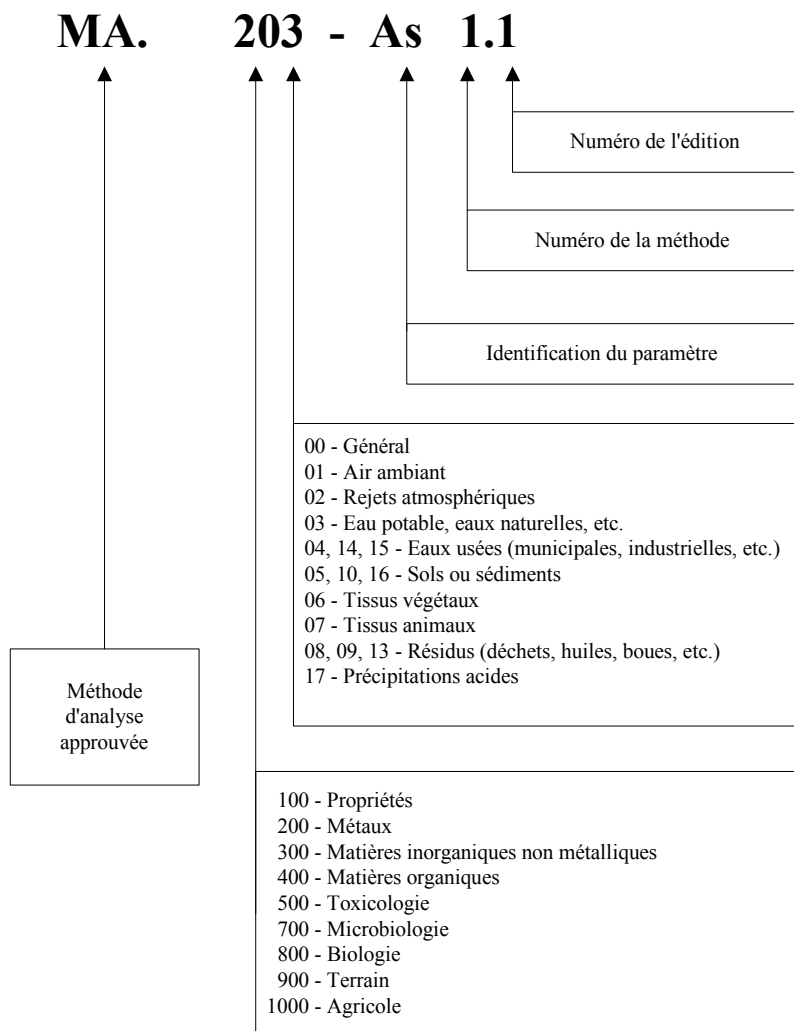


MA. 404 – I.Phé. 2.1
Édition : 2005-01-12

Méthode d'analyse
Détermination des composés phénoliques
(indice phénol) : méthode colorimétrique
automatisée avec l' amino-4-antipyrine

Exemple de numérotation :



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. 2.1, 2005, 13 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	6
3.1. Interférence	6
3.2. Limite de détection	6
3.3. Limite de quantification	6
3.4. Sensibilité	6
3.5. Fidélité	6
3.6. Justesse	6
3.7. Pourcentage de récupération	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Distillation des échantillons	10
7.2. Dosage	11
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	12
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.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 0,010 mg/l et 0,100 mg/l de phénol.

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 (C_6H_5OH).

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

La plupart des interférences sont éliminées lors de la distillation.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection des composés phénoliques est de 0,002 mg/l et de 0,02 mg/l pour les composés phénoliques lixiviés.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification des composés phénoliques est de 0,007 mg/l et de 0,06 mg/l pour les composés phénoliques lixiviés.

3.4. SENSIBILITÉ

Lors de l'étalonnage, la pente obtenue a été d'environ 1 700 mm de hauteur par mg/l.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures de l'indice phénol a été de $\pm 0,001$ mg/l à une concentration de 0,008 mg/l de phénol.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures de l'indice phénol a été de $\pm 0,002$ mg/l à une concentration de 0,027 mg/l de phénol.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais, l'erreur relative a été de 11,7 % à une concentration de 0,03 mg/l.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le pourcentage de récupération du phénol a été de 86 %.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Pour les échantillons aqueux, prélever 125 ml d'échantillon représentatif dans un contenant de verre exempt de contaminants. Acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ en ajoutant suffisamment de H_2SO_4 9 N. Pour les échantillons lixiviés, acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ en ajoutant de H_2SO_4 9 N après la filtration du lixiviat.

Conserver l'échantillon à environ $4\text{ }^\circ\text{C}$. 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.

NOTE – Sur réception des échantillons au laboratoire, s'assurer que le pH est inférieur à 2 et corriger au besoin.

5. APPAREILLAGE

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

5.1. Système automatisé pour le dosage des composés phénoliques incluant :

- échantillonneur;
- pompe péristaltique;
- système automatisé de dosage;
- colorimètre II, muni de filtres de longueur d'onde de 505 nm et d'une cellule de 50 mm de longueur et de 2 mm de diamètre;
- bain d'huile chauffant à $160\text{ }^\circ\text{C}$ muni d'un serpentin de verre;
- enregistreur;
- bain refroidisseur
- module d'expansion d'échelle.

5.2. Système pour la microdistillation des composés phénoliques

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., 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, $K_3Fe(CN)_6$ (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, C_6H_5OH (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
- Dissoudre 400 g de NaOH (*cf.* 6.3) 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
- Dissoudre 40 g de NaOH (*cf.* 6.3) 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
- Dissoudre 1,0 g de $K_3Fe(CN)_6$ (*cf.* 6.5), 1,55 g de H_3BO_3 (*cf.* 6.6), 1,88 g de KCl (*cf.* 6.4) dans environ 400 ml d'eau. Ajouter 2,3 ml de la solution de NaOH 10 N (*cf.* 6.10) et compléter à 500 ml avec de l'eau. Ajouter 0,5 ml de Brij 35[®] (*cf.* 6.9) Le pH de cette solution se situe à environ 10,3.
- Cette solution se conserve 7 jours à 4 °C.
- 6.15. Solution de 4-amino antipyrine
- Dissoudre 0,33 g de 4-amino-antipyrine (*cf.* 6.7) dans environ 400 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau. Ajouter 0,5 ml de Brij-35[®] (*cf.* 6.9) et dégazer 15 minutes avant l'utilisation.

Cette solution se conserve 3 jours à 4 °C.

6.16. Solution étalon de phénol de 1 000 mg/l

Dissoudre 1,000 g de phénol (cf. 6.8) 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 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
4	0,050
5	0,100

Voici un exemple pour la préparation de ces solutions étalons :

Solution étalon de 10 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 1 ml de la solution étalon 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.

Solution étalons de 0,000, 0,010, 0,050 et 0,100 mg/l

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes, 0, 100, 500 et 1 000 µl de la solution étalon de phénol de 10 mg/l, 0,4 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 afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments

d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. DISTILLATION DES ÉCHANTILLONS

La distillation 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 60 minutes à reflux
- Lorsque terminé, enlever le tube d'échantillon du tube capteur à chaud en le bougeant.

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.

NOTE – Ne pas inverser le tube.

7.2. DOSAGE

Le dosage est fait en utilisant un analyseur de composés phénoliques (voir figure 1 en annexe).

- Démarrer la pompe et faire circuler de l'eau dans le système. Lorsque la température du bain d'huile atteint une température de 160 °C, faire aspirer tous les réactifs pendant environ 30 minutes afin d'équilibrer le système.
- Pour augmenter la sensibilité de l'enregistreur, utiliser le module d'expansion d'échelle et l'ajuster à la position 4.
- Démarrer l'enregistreur et ajuster la ligne de base.
- Introduire la solution étalon de 0,100 mg/l et ajuster l'amplitude du signal à environ 80 unités sur l'échelle.
- Lorsque le signal obtenu est stable, introduire les solutions étalons et les échantillons.
- Lorsque les analyses sont terminées, fermer le bain d'huile, l'enregistreur et le colorimètre. Faire aspirer de l'eau dans tous les tubes pendant plusieurs minutes.
- Fermer la pompe péristaltique et détendre les tubes.

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**

Tracer une courbe d'étalonnage à partir de la hauteur des pics et des concentrations des solutions étalons. Déterminer la teneur en composés phénoliques à l'aide de cette courbe.

La concentration des composés phénoliques dans l'échantillon 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.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas varier de plus de 0,01 mg/l, si la concentration de composés phénoliques est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 70 % et 130 %.

Le blanc de méthode analytique est utilisé pour un point de la courbe.

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, 20th Edition, 1998.

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.

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

TECHNICON, Phenol Water and Wastewater, Industrial Method No. 127-71, 1972.

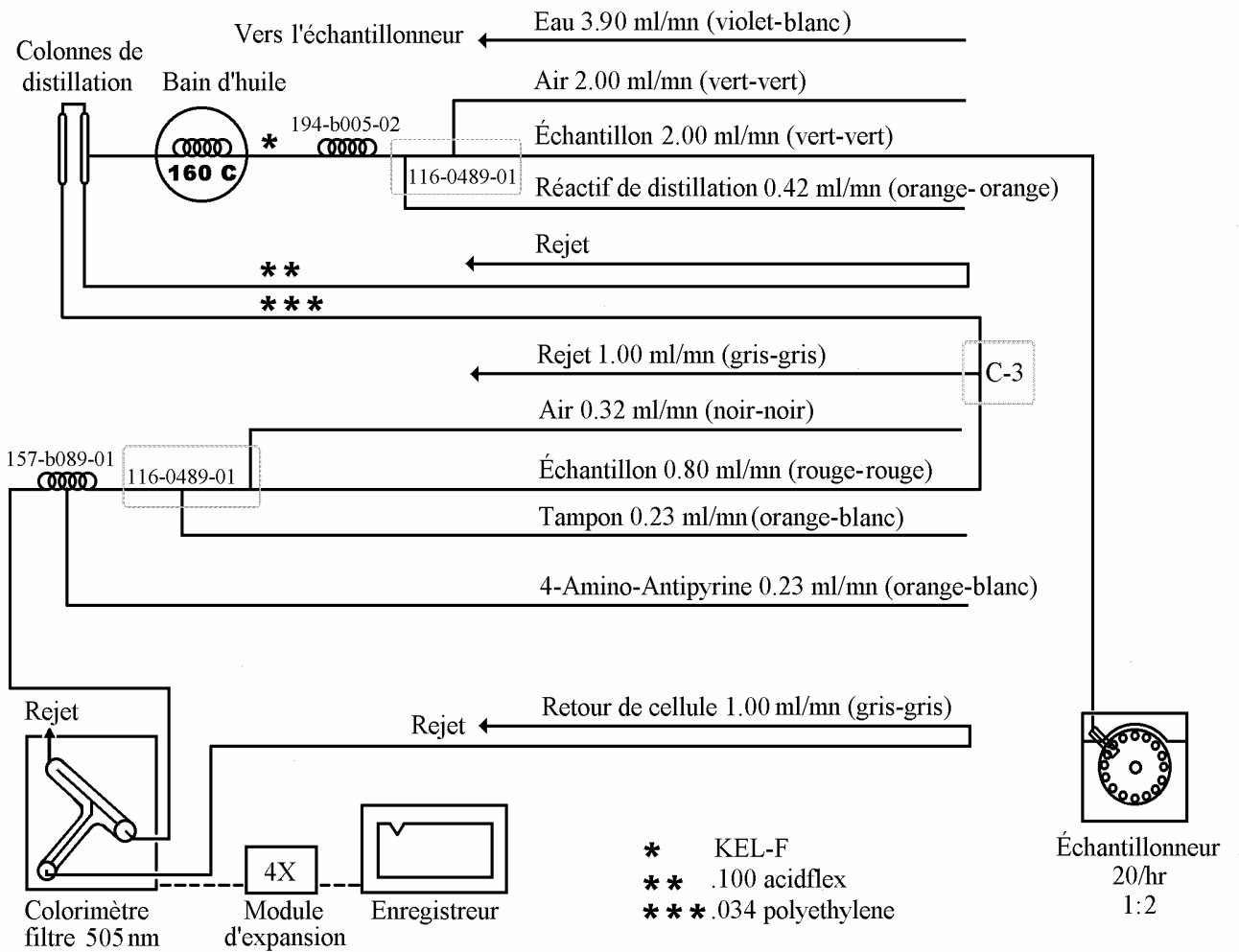


Figure 1 – Schéma du système de dosage automatisé des phénols