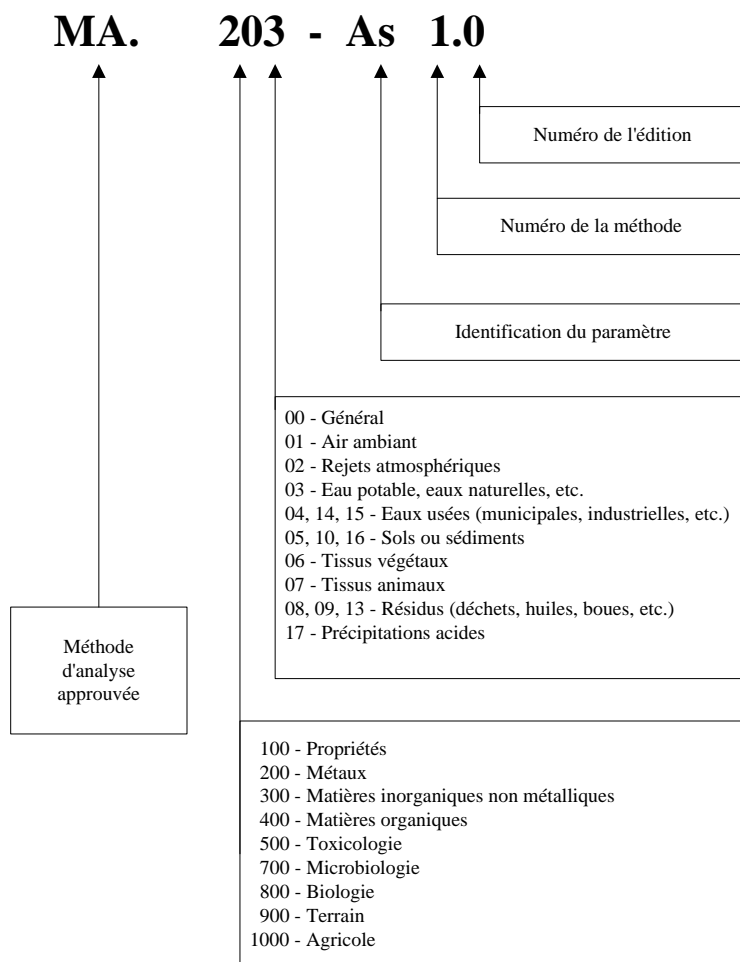


MA. 403 – Phé 3.0
Édition : 2000-03-15
Révision : 2006-01-25 (1)

Méthode d'analyse

Détermination des phénols dans l'eau potable,
les eaux de surface et les eaux souterraines :
dosage par chromatographie en phase gazeuse
après dérivation avec l'anhydride acétique

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est identifiée par l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. L'indice peut également être augmenté si une révision entraîne des modifications en profondeur. La date de révision d'une méthode est suivie d'un chiffre indiquant la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des phénols dans l'eau potable, les eaux de surface et les eaux souterraines : dosage par chromatographie en phase gazeuse après dérivation avec l'anhydride acétique. MA. 403 – Phé 3.0, Rév.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 19 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	5
3.1. interférence	5
3.2. LIMITE DE DÉTECTION	6
3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION	6
3.4. SENSIBILITÉ	7
3.5. FIDÉLITÉ	8
3.6. JUSTESSE	9
3.7. RÉCUPÉRATION	10
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	11
5. APPAREILLAGE	11
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	12
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	14
7.1. PRÉPARATION DES échantillons et des solutions étalons	14
7.2. DOSAGE	16
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	18
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	18
10. BIBLIOGRAPHIE	19

INTRODUCTION

Le terme « phénol » regroupe un ensemble de molécules benzéniques hydroxylées diversement substituées et de ses homologues supérieurs (crésols, nitrophénols, diméthylphénols, chlorophénols, etc.).

Les principales sources de rejet de phénols sont reliées à l'industrie pétrolière, aux industries chimiques et pharmaceutiques et aux fabriques de pâtes et papiers. L'utilisation de revêtement bitumineux dans des canalisations ou des réservoirs peut, à l'occasion de mises en service ou de réparations, être la cause de l'introduction de quantités limitées de phénols dans les réseaux. Les chlorophénols entrent dans la fabrication de plusieurs pesticides. Ils peuvent être aussi formés lors du procédé de blanchiment des usines de pâtes et papiers ou dans les usines de traitement d'eau utilisant le chlore dans leur procédé; ils sont par la suite, rejetés dans l'environnement.

Les phénols sont probablement les composés organiques le plus souvent associés à des problèmes de goût et d'odeur. On peut les déceler à des concentrations aussi faibles que 0,001 mg/l. À concentration plus élevée, les phénols dénaturent les protéines et détruisent les parois cellulaires.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des phénols dans l'eau potable, les eaux de surface et les eaux souterraines.

Le domaine d'application se situe entre 0,2 et 4 µg/l de phénols. Des concentrations plus élevées peuvent être déterminées en diluant l'extrait dérivé.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les phénols sont tout d'abord, dérivés *in situ* en acétates à l'aide de l'anhydride acétique. Après extraction liquide-liquide et échange de solvants, l'extrait est injecté sur un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) et analysé en mode d'ions sélectifs (SIM). La concentration des phénols se trouvant dans l'extrait est calculée après comparaison de la surface des pics à la suite de l'injection de solutions étalons.

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

Toutes substances pouvant réagir avec l'anhydride acétique, les substances oxydantes (Cl_2 , H_2O_2) et les matières en suspension.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Les limites de détection sont inscrites dans le tableau qui suit.

Phénols	Limite de détection (µg/l)
Phénol	0,2
<i>o</i> -Crésol	0,2
<i>m</i> -Crésol	0,2
<i>p</i> -Crésol	0,2
2-Chlorophénol	0,2
3-Chlorophénol	0,2
4-Chlorophénol	0,2
2,4-Diméthylphénol	0,2
2,6-Dichlorophénol	0,2
4-Chloro 3-méthylphénol	0,2
2,4-Dichlorophénol + 2,5-Dichlorophénol	0,2
3,5-Dichlorophénol	0,2
2,3-Dichlorophénol	0,2
2-Nitrophénol	0,2
3,4-Dichlorophénol	0,2
2,4,6-Trichlorophénol	0,2
4-Nitrophénol	0,7
2,3,6-Trichlorophénol	0,2
2,3,5-Trichlorophénol	0,2
2,4,5-Trichlorophénol	0,2
2,3,4-Trichlorophénol	0,2
3,4,5-Trichlorophénol	0,2
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	0,2
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	0,2
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	0,2
Pentachlorophénol	0,2

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification sont inscrites dans le tableau qui suit.

Phénols	Limite de quantification (µg/l)
Phénol	0,6
<i>o</i> -Crésol	0,5
<i>m</i> -Crésol	0,5
<i>p</i> -Crésol	0,4
2-Chlorophénol	0,5
3-Chlorophénol	0,5
4-Chlorophénol	0,4
2,4-Diméthylphénol	0,6
2,6-Dichlorophénol	0,4
4-Chloro 3-méthylphénol	0,5

Phénols	Limite de quantification (µg/l)
2,4-Dichlorophénol + 2,5-Dichlorophénol	0,6
3,5-Dichlorophénol	0,4
2,3-Dichlorophénol	0,5
2-Nitrophénol	0,6
3,4-Dichlorophénol	0,4
2,4,6-Trichlorophénol	0,4
4-Nitrophénol	2,4
2,3,6-Trichlorophénol	0,4
2,3,5-Trichlorophénol	0,4
2,4,5-Trichlorophénol	0,4
2,3,4-Trichlorophénol	0,4
3,4,5-Trichlorophénol	0,4
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	0,4
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	0,4
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	0,4
Pentachlorophénol	0,4

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité est calculée à partir de la moyenne des pentes obtenues pour des solutions étalons à des concentrations de 500, 1 000 et 2 000 µg/l pour les composés d'intérêt (sauf pour le 4-nitrophénol où les concentrations étaient de 2 000, 4 000 et 8 000 µg/l).

Phénols	Surface par unité de concentration
Phénol	22 802
<i>o</i> -Crésol	16 855
<i>m</i> -Crésol	18 985
<i>p</i> -Crésol	18 539
2-Chlorophénol	15 529
3-Chlorophénol	13 793
4-Chlorophénol	17 058
2,4-Diméthylphénol	14 287
2,6-Dichlorophénol	9 162
4-Chloro 3-méthylphénol	12 714
2,4-Dichlorophénol + 2,5-Dichlorophénol	10 885
3,5-Dichlorophénol	8 374
2,3-Dichlorophénol	8 342
2-Nitrophénol	2 467
3,4-Dichlorophénol	10 773
2,4,6-Trichlorophénol	5 454
4-Nitrophénol	602
2,3,6-Trichlorophénol	4 621
2,3,5-Trichlorophénol	4 549
2,4,5-Trichlorophénol	5 977
2,3,4-Trichlorophénol	5 471
3,4,5-Trichlorophénol	5 639

Phénols	Surface par unité de concentration
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	2 134
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	3 228
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	3 517
Pentachlorophénol	1 997

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) est présentée dans le tableau qui suit.

Phénols	Valeur moyenne (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)
Phénol	0,85	± 0,04
<i>o</i> -Crésol	0,99	± 0,03
<i>m</i> -Crésol	0,95	± 0,04
<i>p</i> -Crésol	0,94	± 0,03
2-Chlorophénol	0,94	± 0,03
3-Chlorophénol	0,95	± 0,04
4-Chlorophénol	0,95	± 0,03
2,4-Diméthylphénol	1,02	± 0,04
2,6-Dichlorophénol	0,95	± 0,03
4-Chloro 3-méthylphénol	0,89	± 0,04
2,4-Dichlorophénol + 2,5-Dichlorophénol	0,99	± 0,04
3,5-Dichlorophénol	0,94	± 0,03
2,3-Dichlorophénol	0,95	± 0,03
2-Nitrophénol	0,82	± 0,04
3,4-Dichlorophénol	0,94	± 0,03
2,4,6-Trichlorophénol	0,95	± 0,03
4-Nitrophénol	3,14	± 0,17
2,3,6-Trichlorophénol	0,95	± 0,03
2,3,5-Trichlorophénol	0,94	± 0,03
2,4,5-Trichlorophénol	0,95	± 0,03
2,3,4-Trichlorophénol	0,94	± 0,03
3,4,5-Trichlorophénol	0,94	± 0,03
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	0,96	± 0,03
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	0,95	± 0,03
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	0,95	± 0,03
Pentachlorophénol	0,98	± 0,03

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures est présentée dans le tableau qui suit.

Phénols	Nombre d'essais (n)	Valeur moyenne (µg/l)	Répétabilité (µg/l)
Phénol	10	1,94	± 0,24
<i>o</i> -Crésol	10	1,97	± 0,12
<i>m</i> -Crésol	10	1,96	± 0,12
<i>p</i> -Crésol	10	1,96	± 0,12
2-Chlorophénol	10	1,92	± 0,15
3-Chlorophénol	9	2,00	± 0,12
4-Chlorophénol	10	1,96	± 0,09
2,4-Diméthylphénol	9	1,94	± 0,08
2,6-Dichlorophénol	10	1,98	± 0,06
4-Chloro 3-méthylphénol	10	1,93	± 0,07
2,4-Dichlorophénol + 2,5-Dichlorophénol	10	2,00	± 0,10
3,5-Dichlorophénol	10	1,79	± 0,10
2,3-Dichlorophénol	10	1,99	± 0,09
2-Nitrophénol	10	1,98	± 0,16
3,4-Dichlorophénol	10	1,98	± 0,10
2,4,6-Trichlorophénol	10	1,99	± 0,09
4-Nitrophénol	6	8,27	± 0,46
2,3,6-Trichlorophénol	10	1,98	± 0,09
2,3,5-Trichlorophénol	10	1,97	± 0,10
2,4,5-Trichlorophénol	10	1,99	± 0,09
2,3,4-Trichlorophénol	10	1,98	± 0,10
3,4,5-Trichlorophénol	10	1,97	± 0,11
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	10	1,98	± 0,14
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	10	1,99	± 0,11
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	10	2,00	± 0,11
Pentachlorophénol	10	2,02	± 0,12

3.5.3. Reproductibilité

Aucune donnée statistique n'est disponible.

3.6. JUSTESSE

La justesse est présentée dans le tableau qui suit.

Phénols	Nombre d'essais (n)	Valeur attendue (µg/l)	Valeur moyenne (µg/l)	Erreur relative (%)	Justesse (%)
Phénol	10	2,00	1,80	10	90
<i>o</i> -Crésol	10	1,00	0,96	4	96
<i>m</i> -Crésol	10	1,00	1,01	- 1	99
<i>p</i> -Crésol	10	1,00	1,08	- 8	92

Phénols	Nombre d'essais (n)	Valeur attendue (µg/l)	Valeur moyenne (µg/l)	Erreur relative (%)	Justesse (%)
2-Chlorophénol	10	2,00	1,97	1	99
3-Chlorophénol	9	2,00	1,93	4	96
4-Chlorophénol	10	1,00	0,98	2	98
2,4-Diméthylphénol	10	2,00	2,03	- 2	98
2,6-Dichlorophénol	10	1,00	1,04	- 4	96
4-Chloro 3-méthylphénol	10	2,00	1,99	0	100
2,4-Dichlorophénol + 2,5-Dichlorophénol	9	5,00	5,09	- 2	98
3,5-Dichlorophénol	10	1,00	0,97	3	97
2,3-Dichlorophénol	10	1,00	1,01	- 1	99
2-Nitrophénol	10	2,00	2,19	- 9	91
3,4-Dichlorophénol	10	1,00	0,95	5	95
2,4,6-Trichlorophénol	10	2,00	1,88	6	94
4-Nitrophénol	10	2,00	1,96	2	98
2,3,6-Trichlorophénol	10	1,00	0,97	3	97
2,3,5-Trichlorophénol	10	1,00	0,97	3	97
2,4,5-Trichlorophénol	10	2,00	1,97	2	98
2,3,4-Trichlorophénol	10	2,00	1,91	4	96
3,4,5-Trichlorophénol	10	2,00	1,95	3	97
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	10	2,00	2,00	0	100
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	10	2,00	2,03	- 1	99
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	10	2,00	1,93	3	97
Pentachlorophénol	10	2,00	1,96	2	98

3.7. RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le pourcentage de récupération des phénols par cette procédure d'extraction a été déterminé et est présenté dans le tableau qui suit.

Phénols	Nombre d'essais (n)	Valeur ajoutée (µg/l)	Pourcentage de récupération (%)
Phénol	10	1	96
<i>o</i> -Crésol	12	1	102
<i>m</i> -Crésol	12	1	101
<i>p</i> -Crésol	12	1	101
2-Chlorophénol	12	1	99
3-Chlorophénol	3	1	95
4-Chlorophénol	12	1	100
2,4-Diméthylphénol	12	1	108
2,6-Dichlorophénol	12	1	99
4-Chloro 3-méthylphénol	12	1	99
2,4-Dichlorophénol + 2,5-Dichlorophénol	12	1	100
3,5-Dichlorophénol	12	1	100
2,3-Dichlorophénol	12	1	99
2-Nitrophénol	12	1	95
3,4-Dichlorophénol	12	1	100

Phénols	Nombre d'essais (n)	Valeur ajoutée (µg/l)	Pourcentage de récupération (%)
2,4,6-Trichlorophénol	12	1	101
4-Nitrophénol	12	4	99
2,3,6-Trichlorophénol	12	1	101
2,3,5-Trichlorophénol	12	1	101
2,4,5-Trichlorophénol	12	1	101
2,3,4-Trichlorophénol	12	1	101
3,4,5-Trichlorophénol	12	1	102
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	12	1	103
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	12	1	103
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	12	1	104
Pentachlorophénol	12	1	103

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre de 1 litre exempt de contaminants. Acidifier l'échantillon à pH < 2 par l'ajout d'une solution de H₂SO₄ 10 N (environ 5 ml) et le conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 14 jours.

5. APPAREILLAGE

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

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) comprenant :
 - 5.1.1. Chromatographe en phase gazeuse de marque Hewlett Packard, modèle HP 5890
 - 5.1.2. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m x 0,25 mm Di, de type HP-5MS, dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
 - 5.1.3. Spectromètre de masse de marque Hewlett Packard, modèle HP 5971A
 - 5.1.4. Injecteur automatique de marque Hewlett Packard, modèle HP 7673A
 - 5.1.5. Station de travail servant à contrôler et à traiter les données produites par l'instrument
- 5.2. Système d'évaporation sous jet d'argon de marque Organomation
- 5.3. Agitateur Vortex
- 5.4. Système de filtration de type Büchner
- 5.5. Centrifugeuse de marque IEC modèle Centra HN

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 de l'eau distillée ou déminéralisée, traitée sur charbon activé.

- 6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Sulfate de sodium anhydre, Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)
- 6.3. Carbonate de potassium, K_2CO_3 (CAS n° 584-08-7)
- 6.4. Hexane, C_6H_{14} (CAS n° 110-54-3)
- 6.5. Isooctane, C_8H_{18} (CAS n° 540-84-1)
- 6.6. Méthanol, CH_3OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.7. Solution NaOH 10 N commerciale
- 6.8. Anhydride acétique, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (CAS n° 108-24-7)
- 6.9. Dichlorométhane, CH_2Cl_2 (CAS n° 75-09-2)
- 6.10. Solution étalon de phénols (Supelco, « Custom mix 100/400 $\mu\text{g}/\text{ml}$ dans méthanol » pour CEAEQ)

Phénols	Concentration initiale approximative* ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
Phénol (CAS n° 108-95-2)	100
<i>o</i> -Crésol (CAS n° 95-48-7)	100
<i>m</i> -Crésol (CAS n° 108-39-4)	100
<i>p</i> -Crésol (CAS n° 106-44-5)	100
2-Chlorophénol (CAS n° 95-57-8)	100
3-Chlorophénol (CAS n° 108-43-0)	100
4-Chlorophénol (CAS n° 106-48-9)	100
2,4-Diméthylphénol (CAS n° 105-67-9)	100
2,6-Dichlorophénol (CAS n° 87-65-0)	100
4-Chloro 3-méthylphénol (CAS n° 59-50-7)	100
2,4-Dichlorophénol (CAS n° 120-83-2) + 2,5-Dichlorophénol (CAS n° 583-78-8)	100
3,5-Dichlorophénol (CAS n° 591-35-5)	100
2,3-Dichlorophénol (CAS n° 576-24-9)	100
2-Nitrophénol (CAS n° 88-75-5)	100
3,4-Dichlorophénol (CAS n° 95-77-2)	100
2,4,6-Trichlorophénol (CAS n° 88-06-2)	100

* Vérifier à la réception d'un nouveau numéro de lot.

Phénols	Concentration initiale approximative* (µg/ml)
4-Nitrophénol (CAS n° 100-02-7)	400
2,3,6-Trichlorophénol (CAS n° 933-75-5)	100
2,3,5-Trichlorophénol (CAS n° 933-78-8)	100
2,4,5-Trichlorophénol (CAS n° 95-95-4)	100
2,3,4-Trichlorophénol (CAS n° 15950-66-0)	100
3,4,5-Trichlorophénol (CAS n° 609-19-8)	100
2,3,5,6-Tétrachlorophénol (CAS n° 935-95-5)	100
2,3,4,6-Tétrachlorophénol (CAS n° 58-90-2)	100
2,3,4,5-Tétrachlorophénol (CAS n° 49-01-51-3)	100
Pentachlorophénol (CAS n° 87-86-5)	100

6.11. Solution étalon de phénols marqués isotopiquement de 100 µg/ml

Ampoule contenant 100 µg/ml de 4-chlorophénol $^{13}\text{C}_6$, 2,4-dichlorophénol $^{13}\text{C}_6$ et 2,4,6-trichlorophénol $^{13}\text{C}_6$ (Cambridge Isotope Laboratories n° EM-1726-B).

6.12. Solution étalon de phénols marqués isotopiquement de 100 µg/ml

Ampoule contenant 100 µg/ml de pentachlorophénol $^{13}\text{C}_6$, 2,3,4,5-tétrachlorophénol $^{13}\text{C}_6$ et 2,4,5-trichlorophénol $^{13}\text{C}_6$ (Cambridge Isotope Laboratories n° EM-1727-B).

6.13. Phénol-d₆ (CAS no 13127-88-3)

6.14. 2-Fluorobiphényle (CAS no 321-60-8)

6.15. Sulfate de sodium anhydre

Traiter du Na₂SO₄ granulaire anhydre dans un creuset au four à environ 700 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température de la pièce et transférer dans une bouteille en verre.

6.16. Solution d'acide sulfurique 10 N commerciale

6.17. Solution de carbonate de potassium 75 % (P/V)

Dissoudre 750 g de K₂CO₃ dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.18. Solution de carbonate de potassium 1 % (P/V)

Diluer 1,33 ml de la solution de carbonate de potassium 75 % (P/V) (cf. 6.17) dans 100 ml d'eau.

6.19. Solution étalon de travail

Diluer 1 ml de la solution étalon de phénol (cf. 6.10) dans une fiole de 100 ml avec du méthanol.

6.20. Solution étalon de phénol-d₆ de 100 mg/l

Dissoudre 0,0050* g de phénol-d₆ (cf. 6.13) dans environ 40 ml de méthanol dans une fiole jaugée de 50 ml et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.21. Solution étalon d'extraction

Diluer 1 ml de la solution étalon de phénols (EM-1726-B) marqués isotopiquement de 100 µg/ml (cf. 6.11), 1 ml de la solution étalon de phénols (EM-1727-B) marqués isotopiquement de 100 µg/ml (cf. 6.12) et 1 ml de la solution étalon de phénol-d₆ de 100 mg/l (cf. 6.20) dans une fiole jaugée de 10 ml compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.22. Solution étalon de 2-fluorobiphényl de 200 mg/l

Dissoudre 0,0100* g de 2-fluorobiphényl (cf. 6.14) dans environ 40 ml d'isooctane dans une fiole jaugée de 50 ml et compléter au trait de jauge avec de l'isooctane.

6.23. Solution étalon d'injection de 10 mg/l

Diluer 2,5 ml de la solution étalon de 2-fluorobiphényl de 200 mg/l (cf. 6.22) dans une fiole jaugée de 50 ml avec de l'isooctane.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-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. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET DES SOLUTIONS ÉTALONS

– Préparer dans des ampoules à décantation de 500 ml :

Solution témoin	250 ml d'eau + 50 µl de la solution étalon d'extraction (cf. 6.21)
-----------------	--

* Le poids indiqué est celui utilisé pour une substance dont le pourcentage de pureté est égal à 100. Tout écart de pourcentage peut être compensé par une correction du poids indiqué.

Solution étalon de phénols de 0,5 mg/l dans l'extrait	250 ml d'eau + 50 µl de la solution étalon d'extraction (cf. 6.21) + 250 µl de la solution étalon de phénols (cf. 6.19)
Solution étalon de phénols de 1,0 mg/l dans l'extrait	250 ml d'eau + 50 µl de la solution étalon d'extraction (cf. 6.21) + 500 µl de la solution étalon de phénols (cf. 6.19)
Solution étalon de phénols de 2,0 mg/l dans l'extrait	250 ml d'eau + 50 µl de la solution étalon d'extraction (cf. 6.21) + 1 000 µl à la solution étalon de phénols (cf. 6.19)
Échantillons	250 ml d'échantillon acidifié + 50 µl de la solution étalon d'extraction (cf. 6.21)
Facultatif : Échantillon fortifié (0,5 mg/l) dans l'extrait. Ceci correspond à 1,0 µg/l dans l'échantillon	250 ml d'échantillon acidifié + 50 µl de la solution étalon d'extraction (cf. 6.21) + 250 µl de la solution étalon de phénols (cf. 6.19)

NOTE - Pour les échantillons, ramener le pH à 6 ± 1 en ajoutant du NaOH 10 N (cf. 6.7) avant de faire l'ajout des étalons d'extraction et d'injection.

- Ajouter 5 ml de la solution de K_2CO_3 75 % (P/V) (cf. 6.17) et 5 ml d'anhydride acétique (cf. 6.8).
- Agiter vigoureusement en éliminant le gaz formé et laisser reposer un minimum de 15 minutes.
- Ajouter 70 ml de dichlorométhane (CH_2Cl_2) dans l'ampoule à décantation. Agiter pendant 1 minute et laisser décanter.
- Récupérer la phase organique (phase inférieure) dans un ballon à évaporation de 250 ml en la filtrant et en l'asséchant avec du Na_2SO_4 anhydre contenu dans un entonnoir de type Büchner.
- Ajouter 70 ml d'hexane dans l'ampoule à décantation. Agiter pendant 1 minute et laisser décanter.
- Rejeter la phase aqueuse (phase inférieure) et assécher la phase organique (phase supérieure) en la faisant passer à travers la couche de Na_2SO_4 anhydre contenu dans l'entonnoir de type Büchner. Récupérer dans le ballon à évaporation de 250 ml.
- Rincer l'ampoule avec de l'hexane et combiner au filtrat dans le ballon.
- Ajouter 1 ml d'isooctane dans le ballon à évaporation de 250 ml.
- Évaporer jusqu'à l'obtention d'un volume se situant entre 2 et 3 ml à l'aide de l'évaporateur rotatif dont la température du bain est ajustée à environ 35 °C. Transférer dans un tube à évaporation de 15 ml jaugé à 0,5 ml en rinçant le ballon avec de l'hexane.

- Évaporer l'extrait contenu dans le tube à évaporation de 15 ml (préalablement étalonné à 0,5 ml) sous un jet d'argon, dans un bain dont la température est ajustée à environ 35 °C, jusqu'à l'obtention d'un volume inférieur à 0,5 ml. Ajouter 50 µl de la solution étalon d'injection 10 mg/l (cf. 6.23) et compléter au trait de jauge de 0,5 ml avec de l'isooctane. Ceci donne une concentration de 2-fluorobiphényl de 1 mg/l dans l'extrait.
- Ajouter 200 µl de la solution de K₂CO₃ 1 % (P/V) (cf. 6.18) dans le tube à évaporation de 15 ml. Agiter au Vortex pendant 30 secondes. Centrifuger, si nécessaire, environ 10 minutes à 2 000 rpm.
- Transférer le surnageant (phase organique) dans un microflacon (vial) pour chromatographie en phase gazeuse contenant un « insert » de 250 µl.

NOTE - Ne pas prélever de phase aqueuse.

7.2. DOSAGE

- Analyser les solutions étalons et les échantillons par chromatographie en phase gazeuse.
- Les conditions chromatographiques* et les paramètres d'acquisition sont les suivants :

Volume d'injection :	1 µl
Split on :	0,7 minute
« Pressure pulse » :	35 lb/po ² (0,4 minute)
Débit :	1,0 ml/minute
Température de l'injecteur :	250 °C

Programmation du four

Température initiale :	70 °C
Temps :	1,5 minute
Rampe 1 :	20 °C/minute
Température 1 :	120 °C
Rampe 2 :	2 °C/minute
Température 2 :	164 °C
Rampe 3 :	35 °C/minute
Température 3 :	270 °C

* Les résultats apparaissant ici ont été obtenus en injectant « split/splitless ». L'injecteur « on column » donne également un très bon rendement.

Tableau des temps de rétention, ions de quantification et ions de qualification

N°	Phénols	Temps de rétention approximatif (minute)	Ions de quantification	Ions de qualification	No. du Phénol marqué servant à la correction
1	Phénol-d₆	4,53	99	141	
2	Phénol	4,55	94	136	1
3	<i>o</i> -Crésol	5,38	108	107 - 150	1
4	<i>m</i> -Crésol	5,71	108	107 - 150	1
5	<i>p</i> -Crésol	5,78	108	107 - 150	1
6	2-Chlorophénol	6,25	128	130 - 170	9
7	3-Chlorophénol	6,64	128	130 - 170	9
8	4-Chlorophénol	6,75	128	130 - 170	9
9	4-Chlorophénol-¹³C	6,75	134	136 - 176	
10	2,4-Diméthylphénol	6,87	122	164	14
11	2,6-Dichlorophénol	8,58	162	164 - 204	14
12	4-Chloro 3-méthylphénol	8,80	142	144 - 184	14
13	2,4-Dichlorophénol + 2,5-Dichlorophénol	9,05	162	164 - 204	14
14	2,4-Dichlorophénol-¹³C	9,04	168	170 - 210	
15	3,5-Dichlorophénol	9,35	162	164 - 204	14
16	2-Fluorobiphényle	9,54	172	171 - 170	
17	2,3-Dichlorophénol	9,84	162	164 - 204	14
18	2-Nitrophénol	10,08	139	109 - 181	14
19	3,4-Dichlorophénol	10,51	162	164 - 204	14
20	2,4,6-Trichlorophénol	11,64	196	198 - 238	21
21	2,4,6-Trichlorophénol-¹³C	11,63	202	204 - 244	
22	4-Nitrophénol	12,36	139	181 - 109	21
23	2,3,6-Trichlorophénol	13,05	196	198 - 238	21
24	2,3,5-Trichlorophénol	13,34	196	198 - 238	21
25	2,4,5-Trichlorophénol	13,53	196	198 - 238	26
26	2,4,5-Trichlorophénol-¹³C	13,52	202	204 - 244	
27	2,3,4-Trichlorophénol	15,08	196	198 - 238	26
28	3,4,5-Trichlorophénol	15,62	196	198 - 238	26
29	2,3,5,6-Tétrachlorophénol	18,10	232	230 - 274	32
30	2,3,4,6-Tétrachlorophénol	18,27	232	230 - 274	32
31	2,3,4,5-Tétrachlorophénol	21,73	232	230 - 274	32
32	2,3,4,5-Tétrachlorophénol-C₁₃	20,72	238	240 - 280	
33	Pentachlorophénol	25,94	266	268 - 308	34
34	Pentachlorophénol-C₁₃	25,93	272	274 - 314	

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données.

Les résultats sont exprimés en µg/l de phénols d'après l'équation suivante :

$$C_e = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times R_f} \times \frac{V_f}{V_i} \times F$$

où

$$R_f = \frac{A_s \times C_{ise}}{A_{ise} \times C_s}$$

où

- C_e : concentration des phénols contenus dans l'échantillon (µg/l);
- A_x : aire du composé d'intérêt dans la solution dosée (échantillon);
- C_{is} : concentration de l'étalon d'injection dans l'échantillon (µg/l);
- A_{is} : aire de l'étalon d'injection dans l'échantillon;
- R_f : facteur de réponse de la solution étalon;
- V_i : volume initial (ml);
- V_f : volume final (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire;
- A_s : aire du composé d'intérêt dans la solution étalon;
- C_{ise} : concentration de l'étalon d'injection dans la solution étalon (µg/l);
- A_{ise} : aire de l'étalon d'injection dans la solution étalon;
- C_s : concentration du composé d'intérêt dans la solution étalon (µg/l).

Ces résultats sont par la suite corrigés par rapport au pourcentage de récupération d'un étalon marqué. La colonne de droite du tableau précédent présente, pour chaque phénol, l'étalon marqué utilisé pour corriger sa teneur.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit.

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'intervalle de ± 2 écarts types calculé à partir de la moyenne de tous les résultats obtenus pour ces échantillons de contrôle ou être à l'intérieur de l'intervalle, valeur moyenne ± 30 % et ce, pour 80 % de tous les composés.

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Duplicata	Les résultats sont acceptés à un écart de 40 % entre les 2 valeurs pour 80 % de tous les composés.
Blanc	Lorsqu'il y a un résultat positif d'un des phénols, et jusqu'à concurrence de dix fois la limite de détection de la méthode, il sera soustrait du résultat des échantillons.
Étalon d'extraction	Le pourcentage de récupération doit être entre 60 % et 130 %.
Solution étalon	Un écart de 25 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution étalon.
Coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage	$R \geq 0,990$ pour 80 % de tous les composés.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th Edition, 1985.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-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, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

ENVIRONNEMENT CANADA, Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux, Ottawa, 1980.