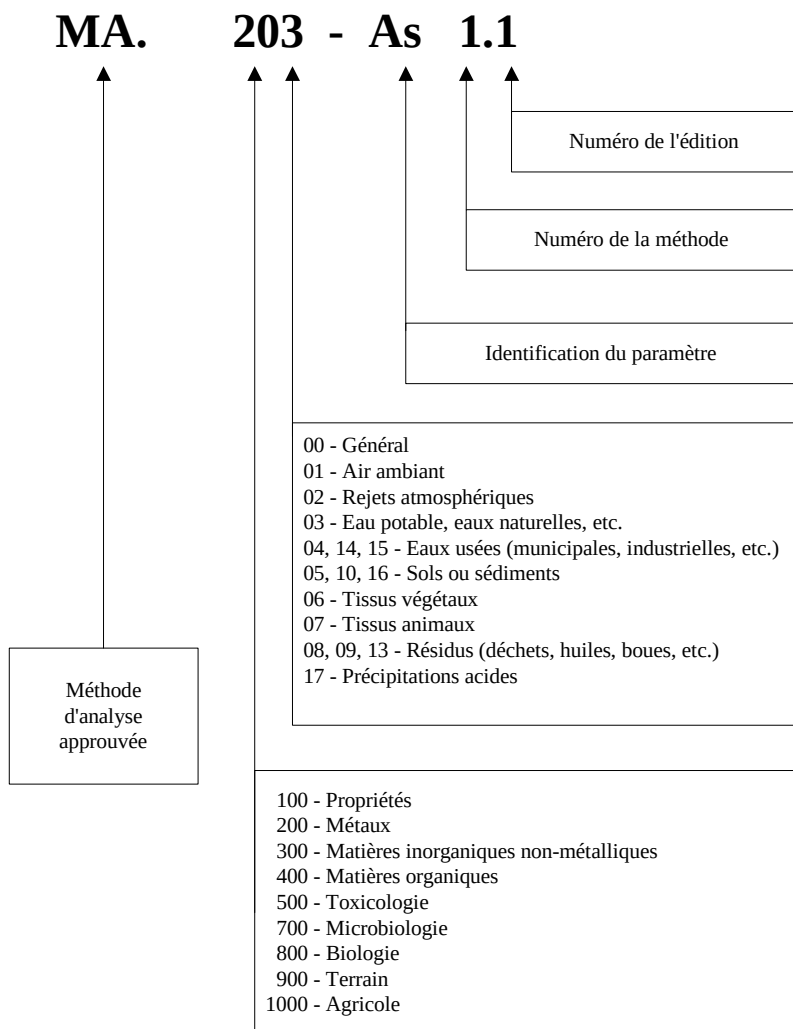


MA. 400 – Phé 2.0
Édition : 2000-04-06
Révision : 2003-01-06 (1)

Méthode d'analyse

Détermination des phénols (indice phénol) dans les eaux souterraines, les eaux de surface, l'eau potable et les eaux usées : méthode colorimétrique automatisée avec l'amino-4-antipyrine

Exemple de numérotation :



Historique de la méthode

Ce document remplace les méthodes d'analyses MA. 403 - Phé 1.0 et MA. 404 - Phé 1.0. Les modifications sont principalement liées au nouveau format et à la nouvelle codification. Cette méthode décrit les procédures d'extraction et de dosage des composés phénoliques. Le développement de cette méthode a été initié dans les laboratoires du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Depuis, elle a été améliorée et validée selon les exigences du programme d'accréditation. Ce document constitue la première édition de cette méthode.

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 phénols (indice phénol) dans les eaux souterraines, les eaux de surface, l'eau potable et les eaux usées : méthode colorimétrique automatisée avec l'antino-4-antipyrine. MA. 400 – Phé 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 15 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	8
2. PRINCIPE ET THÉORIE	8
3. FIABILITÉ	8
3.1 Interférence	8
3.2 Limite de détection	8
3.3 Limite de quantification	8
3.4 Sensibilité	9
3.5 Fidélité	9
3.6 Justesse	9
3.7 Récupération	9
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	12
7.1 Préparation de la distillation	12
7.2 Préparation des échantillons et des solutions étalons	13
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	14
FIGURE 1 - Schéma du système de dosage automatisé de l'indice phénol	15

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 qui réagissent avec l' amino-4-antipyrine et qui forment des composés colorés absorbants à la longueur d'onde sélectionnée. L'expression « indice phénol » a été choisie conformément à l'appellation de l'Organisation internationale de normalisation (ISO). Le Conseil canadien des normes, la British Standards Institution et l'Association française de normalisation recommandent également cette expression.

La composition des différents phénols présents dans un échantillon n'est pas prévisible. De plus, 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 qu'indice phénol. 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, l'indice phénol représente une concentration minimale en composés phénoliques.

La détermination de l'indice phénol est une méthode qui ne peut différencier les composés phénoliques présents dans les échantillons soumis au dosage, contrairement à des méthodes spécifiques utilisant la chromatographie et la spectrométrie de masse. La nature, la position, le nombre de substituants et le degré de substitution des composés phénoliques affectent la sensibilité. Les phénols substitués en position *para* avec un groupe alkyle, aryle ou nitro, ainsi que ceux qui sont fortement substitués comme le pentachlorophénol ou le pentabromophénol, ne donneront pas de coloration avec l' amino-4-antipyrine.

Cependant, si le groupe substitué en position *para* est un carboxyle, un halogène, un méthoxy ou un sulfonyle, il y aura coloration et détection de ces phénols. La détermination de l'indice phénol ne permet de doser que les produits qui, dans les conditions prescrites au protocole, réagissent avec l' amino-4-antipyrine.

Dans l'environnement, les principales sources de rejet de phénols sont reliées à l'industrie pétrolière, aux fonderies et aux industries chimiques et pharmaceutiques. L'utilisation de revêtements bitumeux 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 (aqueux-hydriques).

Les phénols sont probablement les composés organiques le plus souvent associés à des problèmes organoleptiques; ils provoquent des problèmes de goût et d'odeur à des concentrations aussi faibles que 1 µg/l. À concentration élevée, les phénols dénaturent les protéines et détruisent les parois cellulaires.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination de l'indice phénol dans les eaux souterraines, les eaux de surface, l'eau potable et les eaux usées. L'indice phénol est exprimé en microgrammes (μg) de phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) par litre d'échantillon.

Le domaine d'application se situe entre $2\text{ }\mu\text{g/l}$ et $100\text{ }\mu\text{g/l}$ de phénol. Des échantillons plus concentrés peuvent être dosés avec des dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Si l'échantillon est turbide ou coloré ou s'il s'agit d'eaux usées, les phénols devront être séparés des autres constituants non volatils par distillation manuelle en milieu acide.

L'échantillon brut ou le distillat est transféré sur un système de dosage automatisé. Le distillat ou l'échantillon est de nouveau distillé, puis mélangé avec un tampon alcalin de 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 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

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 courantes qui peuvent se présenter dans les eaux sont causées par des bactéries décomposant le phénol et des conditions fortement alcalines. Ces interférences sont contrées par l'acidification de l'échantillon lors du prélèvement./

Généralement, la couleur, la turbidité ou la présence importante de sels ne sont pas problématiques puisque la distillation éliminera ces interférences. Si toutefois le distillat présentait une forte coloration ou une turbidité, une seconde distillation peut être requise.

3.2 LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de $1,3\text{ }\mu\text{g/l}$.

3.3 LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de $4,2\text{ }\mu\text{g/l}$.

3.4 SENSIBILITÉ

La sensibilité moyenne (hauteur sur la concentration) est de 2,58 mm/μg/l pour les solutions étalons de 10, 30 et 100 μg/l.

3.5 FIDÉLITÉ

3.5.1 Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) de l'indice phénol a été de ± 0,30 μg/l à une concentration de 10,8 μg/l de phénol.

3.5.2 Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) de l'indice phénol a été de ± 0,50 μg/l à une concentration de 14,6 μg/l de phénol.

3.6 JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10), la justesse a été de 94,6 % à une concentration de 5 μg/l de phénol et de 100,5 % à une concentration de 75 μg/l de phénol.

3.7 RÉCUPÉRATION

Lors d'essais (n = 3), le taux de récupération du phénol par ce procédé d'extraction a été de 97 % pour une concentration de 10,0 μg/l.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever 1 litre d'échantillon représentatif dans un contenant de verre. Acidifier l'échantillon à pH < 2 en ajoutant suffisamment de H₂SO₄ 9 N (environ 4 ml par litre d'échantillon).

Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

NOTE - Lors de la 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 de renseignement.

5.1. Système automatisé de dosage (voir figure 1) comprenant :

- 5.1.1. Échantillonneur de marque Technicon, modèle II
- 5.1.2. Pompe péristaltique de marque Technicon, modèle II
- 5.1.3. Colorimètre muni de filtres de longueur d'onde de 505 nm et d'une cellule de 50 mm de longueur de marque Technicon, modèle II, n° 199-B007-02
- 5.1.4. Module d'expansion d'échelle de marque Technicon
- 5.1.5. Bain d'huile chauffant muni d'un serpentín en verre de marque Technicon, n° 116-0163-01
- 5.1.6. Colonne de distillation de marque Technicon, n° 116-0478-01
- 5.1.7. Enregistreur de marque Technicon
- 5.2. Système de distillation de marque Westco (Easy dist.)
- 5.3. Balance avec une sensibilité de 0,0001 g
- 5.4. Balance avec une sensibilité de 0,001 g

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 pour la préparation des réactifs et des étalons est de l'eau déminéralisée, traitée sur cartouche de charbon activé.

- 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. Chlorure de potassium, KCl (CAS n° 7447-40-7)
- 6.4. Ferricyanure de potassium, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (CAS n° 13746-66-2)
- 6.5. Acide borique, H_3BO_3 (CAS n° 10043-35-3)
- 6.6. Amino-4-antipyrine, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (CAS n° 83-07-8)
- 6.7. Phénol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (CAS n° 108-95-2)
- 6.8. Brij-35® (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)
- 6.9. Solution d'hydroxyde de sodium NaOH 10 N (CAS n° 1310-73-2)

6.10. 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.

6.11. Réactif de distillation

Diluer 300 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.

6.12. Solution tampon

Dissoudre 1,0 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (cf. 6.4), 1,55 g de H_3BO_3 (cf. 6.5), 1,88 g de KCl (cf. 6.3) dans environ 400 ml d'eau. Ajouter 2,3 ml de la solution de NaOH 10 N (cf. 6.9) et compléter jusqu'à 500 ml avec de l'eau. Ajouter ensuite 0,5 ml de Brij-35[®] (cf. 6.8). Le pH de cette solution se situe à environ 10.

Cette solution peut se conserver jusqu'à 5 jours.

6.13. Solution d'amino-4-antipyrine

Dissoudre 0,33 g d'amino-4-antipyrine (cf. 6.6) dans environ 400 ml d'eau et compléter jusqu'à 500 ml avec de l'eau. Ajouter 0,5 ml de Brij-35[®] (cf. 6.8).

NOTE - Cette solution doit être préparée juste avant de l'utiliser.

6.14. Solution de lavage

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide d'une pipette 4 ml de la solution de H_2SO_4 9 N (cf. 6.10) et compléter jusqu'à 1 000 ml avec de l'eau.

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

Dissoudre 1,000 g de phénol (cf. 6.7) dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 4,0 ml de H_2SO_4 9 N (cf. 6.10). Compléter jusqu'à 1 000 ml avec de l'eau. On peut conserver cette solution jusqu'à épuisement.

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

6.16. Solution étalon 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 étalon de phénol de 1 000 mg/l (cf. 6.15) et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

NOTE - Cette solution étalon est fabriquée avant chaque utilisation.

6.17. Solution étalon de phénol de 1 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon de phénol de 10 mg/l (cf. 6.16) et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

NOTE - Cette solution étalon est fabriquée avant chaque utilisation.

6.18. Solutions étalons de phénol de 30, 50 et 100 µg/l

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 3, 5 et 10 ml de la solution étalon de phénol de 1 mg/l (cf. 6.17). Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau et ajouter 0,4 ml de la solution de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.10).

NOTE - Cette solution étalon est fabriquée avant chaque utilisation.

6.19. Solutions étalons de phénol de 2 et 10 µg/l

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 2 et 10 ml de la solution étalon de phénol de 100 µg/l (cf. 6.18). Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau et ajouter 0,4 ml de la solution de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.10).

NOTE - Cette solution étalon est fabriquée avant chaque utilisation.

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 DE LA DISTILLATION

Cette étape sera nécessaire si les échantillons sont turbides ou colorés ou s'il s'agit d'eaux usées.

- Prélever 50 ml d'échantillon homogène et le transférer dans un tube à distillation.
- Ajouter quelques pierres à ébullition et démarrer le chauffage du système de distillation. La programmation du système est de 20 °C/minute jusqu'à 220 °C.
- Recueillir le distillat dans un cylindre gradué de 50 ml contenant préalablement 0,2 ml de la solution de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.10).

- Maintenir le chauffage jusqu'à ce qu'un volume de 45 ml soit distillé. Lorsque ce volume est recueilli, enlever avec précaution le bouchon de la tête de distillation et ajouter 5 ml d'eau déminéralisée dans le tube à distillation.
- Poursuivre la distillation jusqu'à l'obtention d'un volume final de 50 ml. Vérifier le pH du distillat et au besoin ajuster à < 2 avec du H₂SO₄ 9 N (cf. 6.10).

7.2 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET DES SOLUTIONS ÉTALONS

- Le schéma du système automatisé de l'indice phénol est illustré à la figure 1.

Note - Décontaminer les tubes avant la première utilisation.

- Faire circuler les réactifs dans le système jusqu'à l'obtention d'une ligne de base stable.
- Introduire la solution étalon de 50 µg/l (cf. 6.18) et ajouter l'amplitude du signal à environ 50 % de l'échelle.
- Disposer les solutions étalons (cf. 6.18 et cf. 6.19), les éléments de contrôle de qualité et les échantillons sur le plateau de l'échantillonneur. Les solutions étalons placées au début permettront de tracer la courbe d'étalonnage.
- Lorsque les analyses sont terminées, faire circuler de l'eau dans tous les tubes pendant plusieurs minutes.
- Fermer le système et détendre les tubes.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Tracer la courbe de la hauteur en fonction de la concentration de phénol. Calculer la concentration dans les extraits à l'aide de cette courbe.

L'indice phénol de l'échantillon est déterminé selon l'équation suivante :

$$IP = A \times F$$

où

IP : indice phénol de l'échantillon exprimé en µg/l de phénol (C₆H₅OH);
 A : concentration de phénol dans les extraits, en µg/l;
 F : facteur de dilution de l'extrait, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Blanc de méthode	Lorsque le blanc présente une concentration mesurable et inférieure ou égale à 10 fois la limite de détection (LDM), ce résultat est soustrait de la concentration des échantillons de la série.
Contrôle instrumental A (75 µg/l)	± 5 µg/l
Contrôle instrumental B (15 µg/l)	± 2 µg/l
Contrôle instrumental C (5 µg/l)	± 1 µg/l
Contrôle distillé A (50 µg/l)	± 5 µg/ml
Contrôle distillé B (10 µg/l)	± 1 µg/ml
Échantillon de contrôle (MR ou MRC)	± 20 %
Coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage	> 0,999

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Edition, 1989.

BRITISH STANDARD, Water Quality, Part 2. Physical, Chemical and Biochemical Methods, Section 2.12 Determination of Phenol Index : 4-aminoantipyrine (4-aminophenazone) Spectrometric Methods after Distillation, BS 6068 : section 2.12; ISO 6439 : (Standards Council of Canada), 1990.

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, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

NORME EXPÉRIMENTALE, ESSAIS DES EAUX, Détermination de l'indice phénol, T 90-109, AFNOR, avril 1976.

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION, Compendium de normes ISO, Environnement, Qualité de l'eau, Tome 2 - Méthodes chimiques, Première édition, ISBN 92-67-20193-X, ISO, 1994.

TECHNICON, Phenol in Water and Wastewater, Industrial Method, N° 127-71, October, 1972.

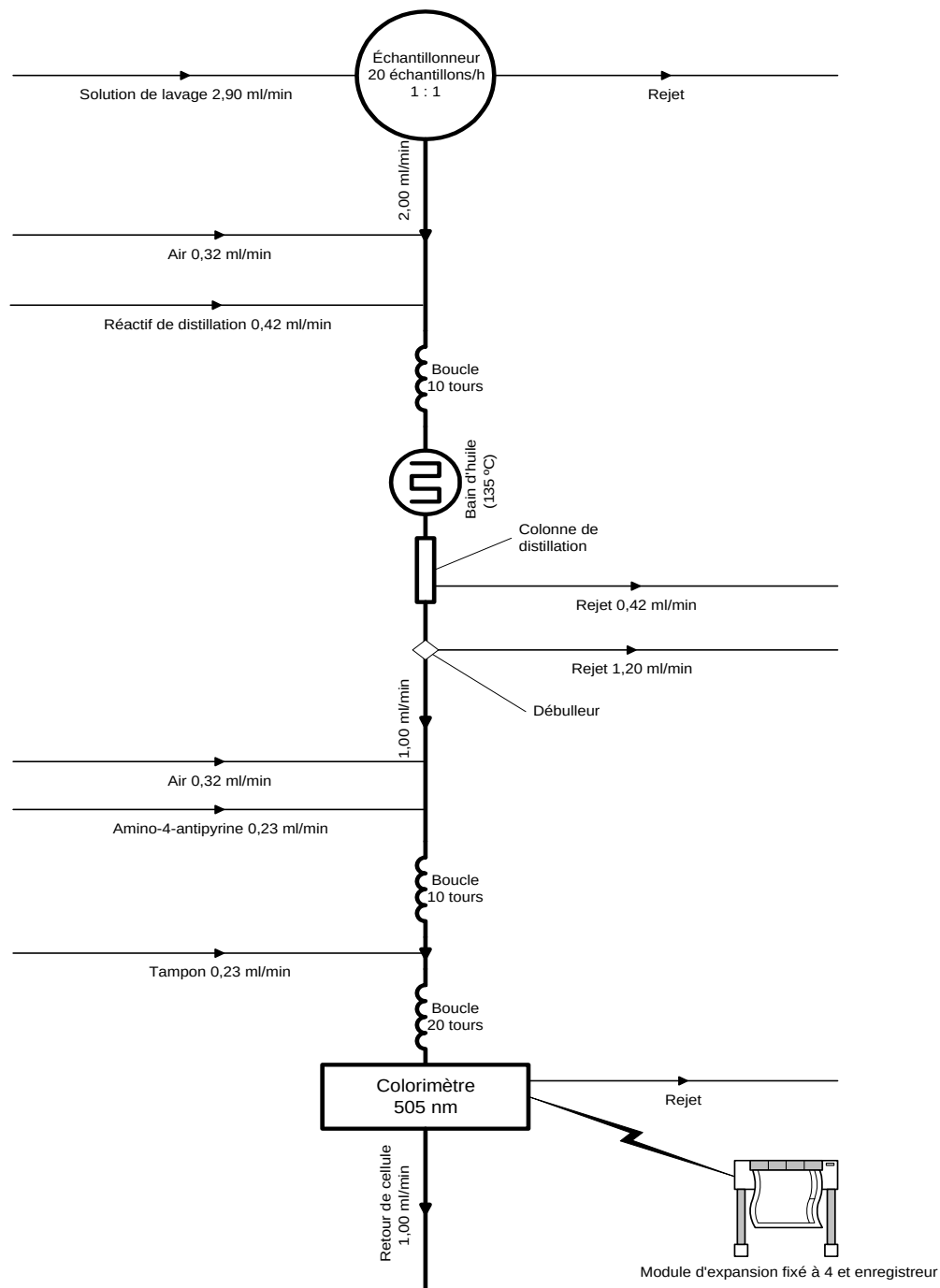


Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé de l'indice phénol