

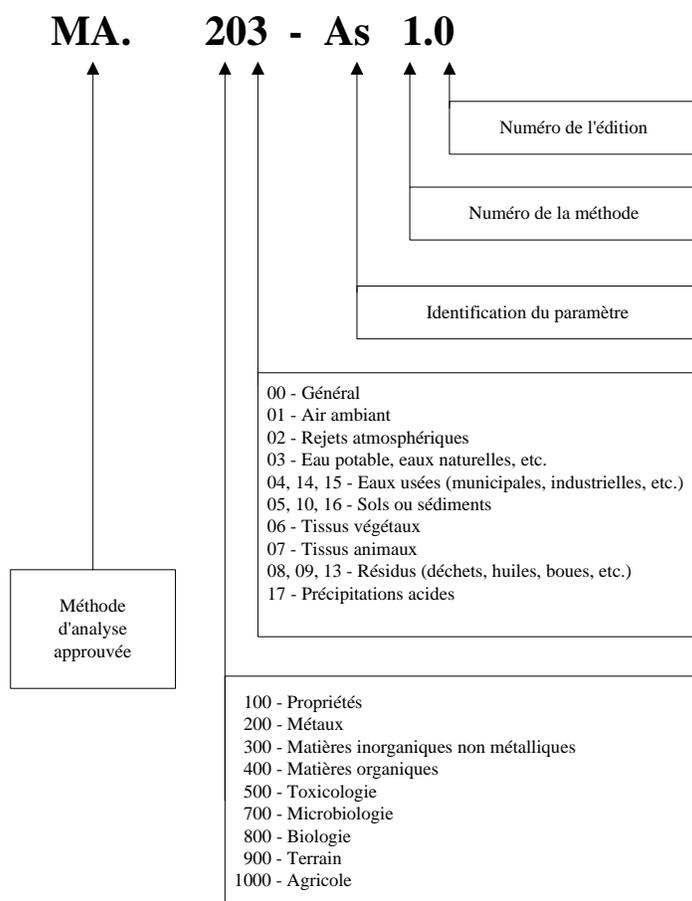
Méthode d'analyse



MA. 400 – Phé 1.0

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 :



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

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique. MA. 400 – Phé 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 20 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2013

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 méthodologique	6
3.3. Limite de quantification méthodologique	6
4. CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	12
7.1. Préparation du matériel	12
7.2. Extraction des composés phénoliques	13
7.3. Dérivation des composés phénoliques	14
7.4. Dosage	15
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	18
8.1. Critères d'identification des composés phénoliques	18
8.2. Calcul des résultats	19
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	19
10. BIBLIOGRAPHIE	20

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, syringoles, 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 chloroguaiacols, chlorocatéchols, chlorosyringoles 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, [les rejets à l'atmosphère](#) et les 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, [en µg total pour les rejets à l'atmosphère](#) 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

[Un train d'échantillonnage de rejets à l'atmosphère](#) est constitué d'une buse et sonde, d'un filtre, d'une résine et d'un barboteur. Les composantes sont extraites séparément et combinées avant l'étape de dosage. La buse et sonde, le filtre et la résine sont extraits au soxhlet avec le dichlorométhane comme les solides et le barboteur est extrait sous forme liquide-liquide avec le dichlorométhane comme les liquides.

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*.

Les données statistiques (soit la limite de détection méthodologique (LDM), la limite de quantification méthodologique (LQM), la sensibilité, la répétabilité, la répliquabilité, la justesse et le pourcentage de récupération) ne sont pas contenues dans cette méthode, mais elles sont disponibles pour les clients qui en font la demande. Les LDM et LQM sont cependant mentionnées au point 3.2 et 3.3 à titre indicatif.

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 MÉTHODOLOGIQUE

La limite de détection (LDM) de chacun des composés phénoliques a été évaluée pour les matières liquides aqueuses et les matières solides. La LDM est de l'ordre de 0,05 µg/l et 0,03 mg/kg pour les matières liquides aqueuses et les matières solides respectivement.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION MÉTHODOLOGIQUE

La limite de quantification (LQM) de chacun des composés phénoliques a été évaluée pour les matières liquides aqueuses et les matières solides. La LQM est de l'ordre de 0,15 µg/l et 0,09 mg/kg pour les matières liquides aqueuses et les matières solides respectivement.

4. CONSERVATION

Les échantillons doivent être conservés selon les recommandations décrites (en fonction de la matrice et du règlement) dans la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* du site Internet du CEAEQ. Lorsqu'une matrice n'est couverte par aucun de ces cahiers, le CEAEQ peut donner l'information aux clients qui en font la demande.

À titre indicatif, 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 et [les rejets à l'atmosphère](#) sont conservés 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 ACS, 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, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9) 10 N

Diluer, par exemple, 277 ml d'H₂SO₄ 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, K₂CO₃ (CAS n° 584-08-7) 75 % P/V

Dissoudre, par exemple, 750 g de K₂CO₃ dans environ 700 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.4. Acide ascorbique, C₆H₈O₆ (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, Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le Na₂SO₄ 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, MgSO₄ (CAS n° 7487-88-9)

Traiter le MgSO₄ 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
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

Étalons de dosage	CAS n°	Concentration (ng/µl)
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 1 – Si seuls les chlorovanillines ont été préparés dans l'acétone, ne pas mélanger cette solution avec la solution contenant les autres composés phénoliques.

NOTE 2 – 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 typique (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
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

Étalons de dosage	Concentration typique (ng/μl)			
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 typique (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, Na₂SO₄, 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. **Pour les rejets à l'atmosphère, commencer à la prochaine étape et ajouter seulement 50 μl de la solution combinée d'étalons de recouvrement à 100 ng/ μl** (cf. 6.11).
- 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) pour les liquides et 50 µl pour les rejets à l'atmosphère.
- 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. **Pour les rejets à l'atmosphère, les différents extraits sont combinés à cette étape.**
- 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 : 1,1 ml/min (38 cm/s)

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 0 minutes

3^e palier de programmation :

Taux : 25 °C/min

Final : 310 °C pendant 5 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 (acquisition des masses) :

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
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. Calibration 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. Les balises qui servent à valider cette calibration sont disponibles dans le logiciel instrumental.

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 25 % pour 85 % des composés.

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

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 $\pm 25\%$ de la valeur attendue de l'échantillon de 5 ou 10 ng/μl pour 85 % des composés présents dans ce mélange.

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

Le temps de rétention de chacun des composés phénoliques ne doit pas être différent de plus de 0,4 minute par rapport au temps de rétention du même composé dans la table d'étalonnage.

Le rapport des concentrations obtenues pour chacun des deux ions choisis par composé phénolique doit être égal à celui indiqué dans la méthode instrumentale à 25% près. Les temps de rétention des deux ions choisis pour la quantification ne doivent pas différer de plus de 0,04 min.

La surface des étalons volumétriques ne doit pas varier de plus de 30 % d'une injection à l'autre pour une même séquence à moins qu'une explication puisse justifier un comportement différent.

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) **pour les solides ou (µg total) pour les rejets à l'atmosphère;**
- 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) **pour les solides et (l) pour un train d'échantillonnage pour les rejets à l'atmosphère;**
- 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.

Les calculs finaux sont effectués à l'aide d'un gabarit de calcul (sécurisé).

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 des étalons de recouvrement doit se situer entre 20 et 110 %.

Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou répliqués ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux pour 70 % des composés 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 utilisés comme contrôle de la qualité, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par la charte de contrôle.

10. BIBLIOGRAPHIE

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

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE DU QUÉBEC, *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés – Nouvelle politique*, Les publications du Québec, 1998, 124 p.

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