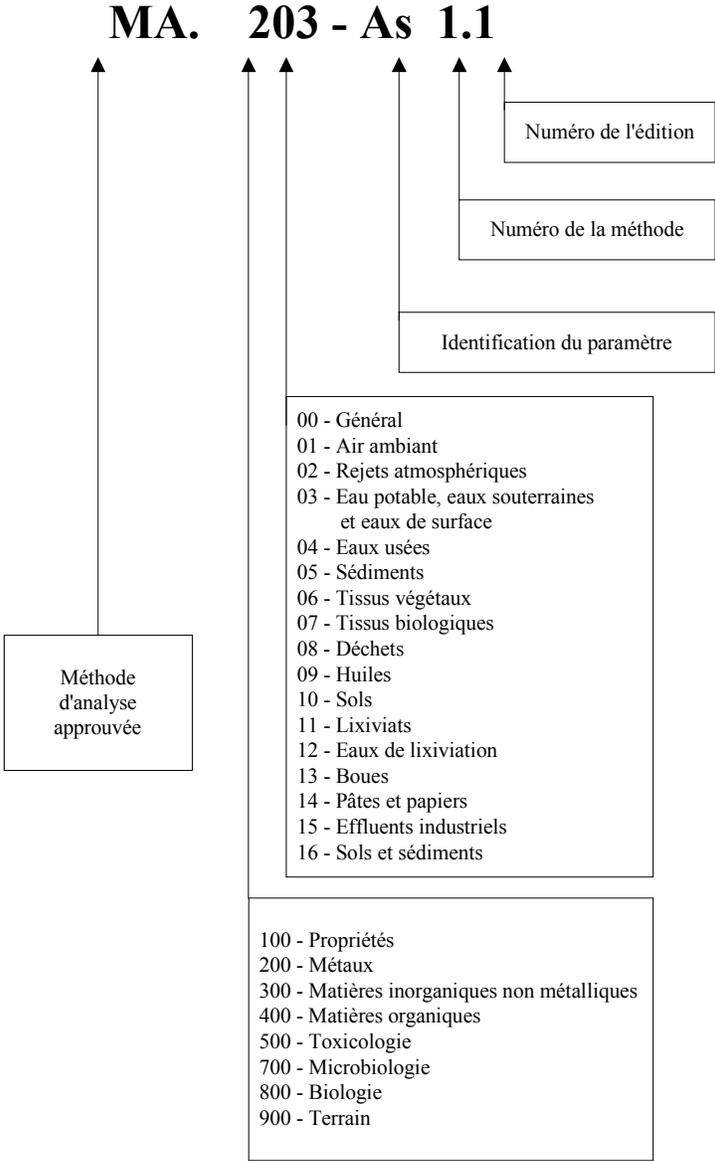


**MA. 410 – Hyd. 1.0**  
Édition : 1997-02-19  
Révision : 2001-04-30 (2)

**Méthode d'analyse**  
Dosage des hydrocarbures pétroliers  
(C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>) dans les sols

# Comment fonctionne la codification?



ÉDITION APPROUVÉE LE : 19 février 1997

### Historique de la méthode

Cette méthode a été rédigée dans le cadre de la politique de réhabilitation des terrains contaminés.

**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,  
Dosage des hydrocarbures pétroliers (C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>) dans les sols. MA. 410 – Hyd. 1.0,  
Ministère de l'Environnement du Québec, 2001, 13 p.



## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	8
3.1. Interférence	8
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	9
4. CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Extraction des hydrocarbures	10
7.2. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	13



## INTRODUCTION

Les hydrocarbures sont des composés organiques à base de carbone et d'hydrogène provenant de la distillation du pétrole. Ils peuvent être linéaires (paraffines), ramifiés (iso-paraffines), cycliques (naphènes), aromatiques ou oléfiniques (contenant un ou plusieurs liens doubles).

Les produits pétroliers sont des mélanges complexes qui peuvent contenir des centaines d'hydrocarbures différents, tous, dans des concentrations variables et dont plusieurs sont non identifiés. Par exemple, la composition de l'essence fraîche varie selon l'origine du pétrole brut de départ, le procédé de fabrication ou le grade et peut contenir plusieurs centaines de produits différents allant du propane aux composés aromatiques ayant dix carbones de même que certains additifs. Bien que les produits pétroliers contiennent des traces de composés polaires tels les mercaptans, les alcools, les phénols, les indoles, les pyrroles, etc., les produits pétroliers sont constitués majoritairement d'hydrocarbures non polaires.

Les produits pétroliers sont utilisés généralement comme carburant, lubrifiant ou diluant.

Lorsque rejeté dans l'environnement, les constituants du produit pétrolier sont altérés via des mécanismes de biodégradation, d'évaporation, de lixiviation, etc., et présentent, à l'analyse, des patrons chromatographiques tout à fait différents de ceux des mélanges frais puisque les composés observés après la dégradation correspondent aux fractions les plus persistantes du mélange original.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique au dosage des hydrocarbures dans les sols, ou autres matières solides, contaminés avec des produits pétroliers.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 20 et 2 500 mg/l.

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'échantillon solide est d'abord déshydraté avec du sulfate de magnésium anhydre puis extrait avec de l'hexane à l'aide d'un bain à ultrason. Par la suite, du gel de silice est ajouté à l'extrait afin d'adsorber les substances polaires puis le surnageant est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID).

La concentration des hydrocarbures présents dans l'échantillon est déterminée en comparant la surface totale de l'ensemble des pics de n-C<sub>10</sub> à n-C<sub>50</sub> avec les surfaces de la courbe d'étalonnage établie dans les mêmes conditions.

### 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

Tout composé, autre que les hydrocarbures, solubles dans l'hexane et répondant au détecteur à ionisation de flamme peut entraîner une surestimation de la concentration des hydrocarbures.

Les résidus lourds du pétrole peuvent contenir une portion non soluble dans l'hexane.

#### 3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 30 mg/kg d'hydrocarbures pétroliers C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>.

#### 3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 90 mg/kg d'hydrocarbures pétroliers C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>.

#### 3.4. SENSIBILITÉ

Un microlitre d'une solution étalon de 1 000 mg/l montre une surface d'environ 50 000 000.

#### 3.5. FIDÉLITÉ

##### 3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) est de  $\pm 3$  mg/kg à une concentration de 120 mg/kg.

##### 3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 9) est de  $\pm 60$  mg/kg à une concentration de 5 120 mg/kg en hydrocarbures pétroliers C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>.

##### 3.5.3. Reproductibilité

Les données pour la reproductibilité sont incomplètes et ne peuvent être fournies dans cette édition.

#### 3.6. JUSTESSE

La justesse d'une série de mesures (n = 7) est de 93 % à une concentration de 4 400 mg/kg.

### 3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

La récupération, calculée à partir d'une série d'analyses d'hydrocarbures pétroliers C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub> dans des échantillons fortifiés, est de 74 % à une concentration de 120 mg/kg.

## 4. CONSERVATION

Prélever un minimum de 100 g d'échantillon représentatif dans un contenant de verre exempt de contaminant. Dans le cas d'un sol, conserver l'échantillon à environ 4 °C si l'analyse est effectuée en moins de quatorze (14) jours; sinon conserver l'échantillon à environ -20 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois. Pour les autres solides, conserver l'échantillon à environ 4 °C.

## 5. APPAREILLAGE

- 5.1. Balances dont la sensibilité est de 0,01 et 0,0001 g.
- 5.2. Bain à ultrason dont la puissance est d'environ 350 watts
- 5.3. Agitateur à culbutage (100 rotations à la minute)
- 5.4. Système d'évaporation sous jet d'azote avec aiguilles.
- 5.5. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un injecteur « *on column* » afin d'éliminer l'effet de discrimination de masse, et fonctionnant avec un débit constant tout le long de la programmation de température. Le chromatographe muni d'un injecteur automatique est couplé à un détecteur à ionisation de flamme.
- 5.6. Colonne chromatographique capillaire de type SPB-1 (ou l'équivalent) d'une longueur de 15 m, d'un diamètre interne de 0,53 mm dont la phase est d'une épaisseur de 0,15 µm munie d'une précolonne désactivée de 0,5 m avec un diamètre interne de 0,53 mm.
- 5.7. Bouteilles de 40 ml claires en verre avec bouchons de téflon ou l'équivalent.
- 5.8. Logiciel permettant l'acquisition et le traitement des données.

**Note – La décontamination préalable à l'hexane du matériel réutilisable est indispensable.**

## 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.

- 6.1. Hexane : approprié pour la spectrophotométrie et la chromatographie, vérifié pour l'absence d'hydrocarbures entre n-C<sub>10</sub> et n-C<sub>50</sub> (CAS n° 110-54-3)

- 6.2. n-Décane (n-C<sub>10</sub>) (CAS n° 124-18-5)
- 6.3. n-Pentacontane (n-C<sub>50</sub>) (CAS n° 6596-40-3)
- 6.4. Étalon (diesel altéré 50 %) de 5 000 mg/l («Diesel fuel» n° 2 altéré à 50 %, de la compagnie Restek)
- 6.5. Sulfate de magnésium, MgSO<sub>4</sub> (CAS n° 7487-88-9)

Traiter le sulfate de magnésium en le chauffant à 650 °C pendant une nuit; laisser refroidir au dessiccateur à la température de la pièce et conserver dans un contenant en verre fermé.

- 6.6. Gel de silice (60-200 Mesh), SiO<sub>2</sub>, grade 62 (CAS n° 112926-00-8)

Traiter le gel de silice en le chauffant à 110 °C pendant une nuit; laisser refroidir au dessiccateur à la température de la pièce et conserver dans un contenant en verre fermé.

- 6.7. Solution pour déterminer la fenêtre de dosage (n-C<sub>10</sub> et n-C<sub>50</sub>)

Dans un premier temps, préparer une solution de n-C<sub>10</sub> à 150 mg/l en diluant 15 mg de n-C<sub>10</sub> (cf. 6.2) dans 100 ml d'hexane (cf. 6.1). Par la suite, dissoudre 1,5 mg de n-C<sub>50</sub> (cf. 6.3) dans environ 70 ml d'hexane, immerger le contenant de cette solution dans un becher d'eau chaude et placer celui-ci dans le bain à ultrason pendant 20 minutes. Ajouter 10 ml de la solution à 150 mg/l de n-C<sub>10</sub> à la solution de n-C<sub>50</sub>, et compléter à 100 ml avec de l'hexane.

- 6.8. Solutions d'étalonnage

À partir de l'étalon de diesel altéré à 50 % de 5 000 mg/l (cf. 6.4), préparer une série de solutions étalons avec de l'hexane; les concentrations suggérées sont 20, 50, 100, 1 000 et 2 500 mg/l.

## 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. EXTRACTION DES HYDROCARBURES

- Homogénéiser et prélever environ 5 g d'échantillon dans une bouteille de 40 ml, en évitant les particules supérieures à 5 mm.

- Peser le poids avec une précision de  $\pm 0,01$  g.
- Ajouter 2,5 g de sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) (cf. 6.5) anhydre préalablement traité.
- Triturer jusqu'à l'obtention d'une fine poudre.
- Ajouter 20 ml d'hexane (cf. 6.1).
- Mettre au bain à ultrason pendant 10 minutes en s'assurant que le niveau d'eau dans le bain soit égal ou supérieur au niveau d'hexane dans les bouteilles d'extraction.
- Ajouter 1,5 g de gel de silice (cf. 6.6) directement dans la bouteille contenant l'extrait afin d'éliminer les substances polaires. Brassier 10 minutes au moyen de l'agitateur à culbutage. Si le dépôt de gel de silice semble très foncé, transférer le surnageant et répéter cette étape.
- Avec une pipette Pasteur, prélever le surnageant et le transférer dans une bouteille de dosage.
- Si l'extrait doit être concentré, cette étape s'effectue par évaporation du solvant sous jet d'azote à température ambiante. Il est à noter que le blanc est soumis à la même procédure.

## 7.2. DOSAGE

Les conditions chromatographiques sont les suivantes:

Température initiale:	35 °C
Temps d'équilibre:	2 minutes
Programmation de température :	30 °C/min
Température finale :	300 °C
Temps final *:	10 minutes
Mode d'injection:	« <i>on column</i> »
Gaz vecteur:	hélium
Pression *:	2,7 lb/po <sup>2</sup> à 35 °C (débit constant)
Volume d'injection:	1 $\mu$ l
Type de colonne:	SPB-1 (ou équivalent)

**\* NOTE – Ces valeurs peuvent varier selon les conditions chromatographiques. Les objectifs à rencontrer sont : que le temps de rétention du solvant soit inférieur à environ 2 minutes, que le temps de rétention du n-C<sub>10</sub> soit supérieur d'au moins 0,5 minute par rapport à la fin du pic du solvant et que le temps final de la programmation soit au minimum 2 minutes après le temps de rétention du n-C<sub>50</sub>.**

- Faire une compensation sur l'appareil en effectuant une course chromatographique sans injecter de solvant (« run à blanc ») lorsque nécessaire.
- Injecter la solution n-C<sub>10</sub>/n-C<sub>50</sub> (cf. 6.7) afin de déterminer la fenêtre d'intégration.

- Injecter les étalons de vérification (étalon de bas niveau et étalon de haut niveau, si disponibles). Lorsque les étalons de vérification ne satisfont plus aux critères d'acceptabilité, injecter les solutions étalons (20 à 2 500 mg/l) afin d'établir une nouvelle courbe d'étalonnage. Le facteur de réponse moyen ou la régression linéaire sont utilisés, et on doit avoir un minimum de trois points d'étalonnage.
- Ensuite, procéder à l'injection des échantillons et des éléments de contrôle de la qualité. La séquence suivante est élaborée à titre indicatif:
  - 1- blanc
  - 2- éléments de contrôle (matériau de référence, duplicata, replica, etc.)
  - 3- extraits des échantillons (maximum 10)
  - 4- étalon de vérification
  - 5- reprendre les étapes 3 et 4 pour les autres injections.
- Intégrer l'ensemble des pics de n-C<sub>10</sub> à n-C<sub>50</sub> en s'assurant que l'intégration commence et finisse à la ligne de base.

## 8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un logiciel d'acquisition et de traitement de données.

Le logiciel génère la courbe d'étalonnage : réponse obtenue pour chacune des solutions étalons en fonction de la concentration des étalons de 20 à 2 500 mg/l.

Les résultats sont exprimés en mg/kg d'hydrocarbures pétroliers (C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>) d'après l'équation suivante:

$$C = \frac{A \times B}{D} \times F$$

où

- C : Concentration des hydrocarbures pétroliers (C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>) contenus dans l'échantillon (µg/g ou mg/kg);
- A : Concentration des hydrocarbures pétroliers (C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>) contenus dans la solution dosée déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage (µg/ml ou mg/l);
- B : Volume final de la solution dosée (ml);
- D : Poids d'échantillon utilisé (g sur base sèche);
- F : Facteur de dilution ou de concentration de la solution dosée, si nécessaire.

Pour les sols, et pour les autres solides lorsqu'ils sont demandés, exprimer les résultats en mg/kg de matière sèche en tenant compte du pourcentage d'humidité déterminé sur un autre sous-échantillon.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Le coefficient de corrélation de la courbe devrait être de 0,995 au minimum.

Le blanc de méthode analytique doit être inférieur au point le plus bas de la courbe (20 mg/l).

Les étalons de vérification analysés sous forme d'échantillons inconnus ne doivent pas dévier de plus de 20 % par rapport à la valeur attendue.

L'écart pour un duplicata d'échantillon ayant une concentration supérieure à la limite de quantification, devrait être inférieur à 25 %.

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

## 10. BIBLIOGRAPHIE

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, Modes de prélèvement et de conservation pour les échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC, Problématique des sols et des eaux souterrains contaminés par des produits pétroliers: sélection des paramètres analytiques, Direction des programmes de gestion des déchets et des lieux contaminés, 1993.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC, Politique de réhabilitation des terrains contaminés, Direction des substances dangereuses 1988.

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION (ISO), Compendium de normes ISO, Environnement, Qualité du sol, Aspects généraux; méthodes d'analyses physiques et chimiques; méthodes d'analyses biologiques, Première édition, ISBN 92-67-20203-0, 1994.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, OFFICE OF WATER ENGINEERING AND ANALYSIS DIVISION (4303), Method 1664: N-Hexane Extractable Material (HEM) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGT-HEM) by Extraction and Gravimetry (Oil and Grease and Total Petroleum Hydrocarbons), EPA-821-B-94-004b, 1995.