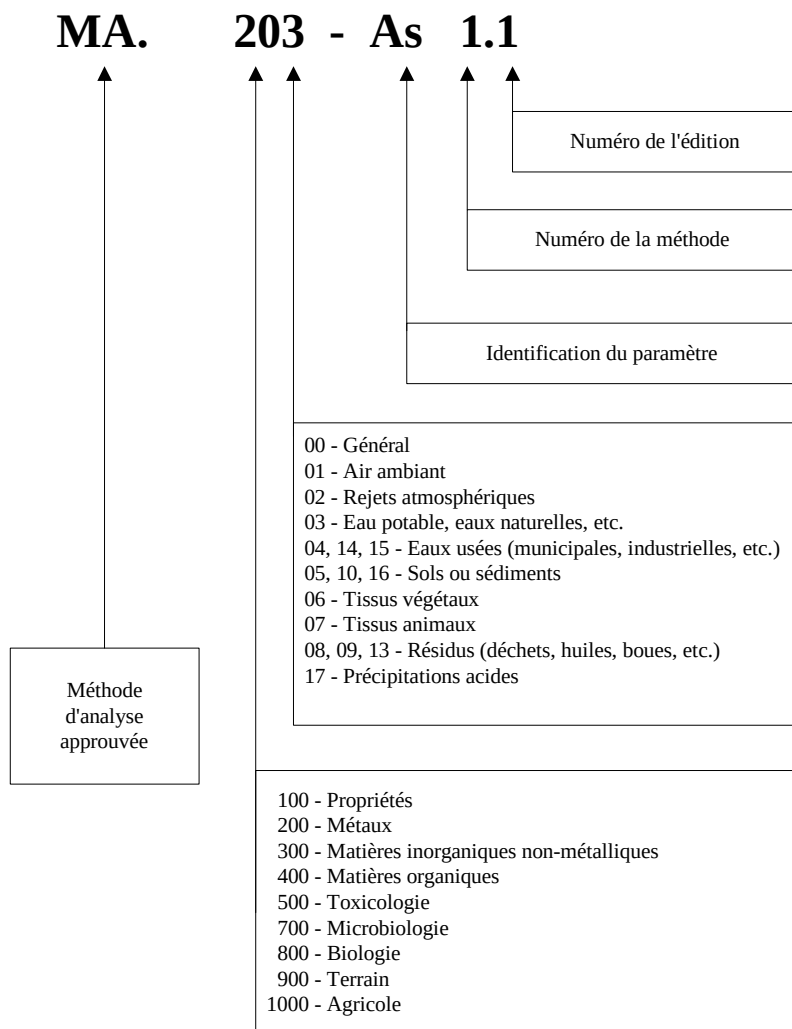


MA. 400 – HYD. 1.0
Édition : 1997-02-19
Révision : 2004-06-08 (4)

Méthode d'analyse
Dosage des hydrocarbures pétroliers
(C₁₀ à C₅₀) dans l'eau

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 19 février 1997

Historique de la méthode

Cette méthode a été rédigée afin de remplacer les méthodes actuellement en usage pour le dosage des huiles et graisses minérales utilisant le fréon comme solvant d'extraction. L'extraction s'effectue avec de l'hexane, et le dosage se fait par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à flamme ionisante (GC/FID).

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Dosage des hydrocarbures pétroliers (C₁₀ à C₅₀) dans l'eau. MA. 400 – HYD. 1.0,
Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 14 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	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Extraction des hydrocarbures	11
7.2. Dosage	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	14

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 (naphtènes), 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; plusieurs centaines de produits différents, allant du propane aux composés aromatiques ayant dix carbones, de même que certains additifs peuvent en faire partie. Bien que les produits pétroliers contiennent des traces de composés polaires tels que les mercaptans, les alcools, les phénols, les indoles, les pyrroles, etc., ils sont constitués majoritairement d'hydrocarbures non polaires.

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

Lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement, les constituants du produit pétrolier sont altérés par 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. Les composés observés après la dégradation correspondent en effet aux fractions les plus persistantes du mélange original.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique au dosage des hydrocarbures pétroliers (C_{10} à C_{50}) dans les eaux. Pour les échantillons liquides fortement contaminés (supérieur à 1 000 mg/l), le traitement de l'échantillon peut être adapté selon la nature de celui-ci en analysant une quantité plus faible d'échantillon.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 5 et 2 500 mg/l d'hydrocarbures.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'échantillon liquide aqueux est extrait avec de l'hexane à l'aide d'un agitateur mécanique. 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 $n-C_{10}$ à $n-C_{50}$, 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 des hydrocarbures pétroliers C_{10} à C_{50} pour les eaux (tout type confondu) est de 0,1 mg/l.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification des hydrocarbures pétroliers C_{10} à C_{50} pour les eaux (tout type confondu) est de 0,3 mg/l .

3.4. SENSIBILITÉ

Un microlitre d'une solution étalon de 1 000 µg/ml donne un signal correspondant à environ 2 300 000 000 unités de surface.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série d'analyses d'hydrocarbures pétroliers C_{10} à C_{50} dans des échantillons est de $\pm 0,26$ mg/l à 5 mg/l ($n = 10$) et de $\pm 1,3$ mg/l à 16 mg/l ($n = 10$).

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série d'analyses d'hydrocarbures pétroliers C_{10} à C_{50} dans des échantillons de contrôle de la qualité est de 5,2 % à 250 mg/l ($n = 11$).

3.6. JUSTESSE

La justesse d'une série de mesures ($n = 10$) est de 100 % à une concentration de 5 mg/l.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

La récupération, calculée à partir d'une série d'analyses d'hydrocarbures pétroliers C₁₀ à C₅₀ dans des échantillons fortifiés, est de 98 %, à 5 mg/l (n = 10) et de 80 %, à 20 mg/l (n = 10).

4. CONSERVATION

Prélever un litre d'échantillon représentatif dans un contenant de verre exempt de contaminants. Acidifier l'échantillon à pH < 2 par l'ajout de 1 ml de H₂SO₄ (10 N) 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.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Balance dont la sensibilité est de 0,0001 g
- 5.2. Agitateur rotatif (de type « Rollacell »)
- 5.3. Système d'évaporation sous jet d'azote avec aiguilles
- 5.4. Évaporateur rotatif
- 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 DB-1, ou équivalente, d'une longueur minimale de 15 m, d'un diamètre interne maximal de 0,53 mm dont la phase est d'une épaisseur de 0,10 à 0,2 µm, munie d'une précolonne désactivée d'environ 0,5 m avec un diamètre interne de 0,53 mm. Une colonne typique peut par exemple être une DB1-ht dont les dimensions sont 30 mètres × 0,32 mm × 0,10 µm.
- 5.7. Un 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. Solution d'acide sulfurique 10 N

Diluer 280 ml de H_2SO_4 dans environ 600 ml d'eau; laisser refroidir et compléter jusqu'à 1 000 ml avec de l'eau.

6.2. Sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le sulfate de sodium 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.

6.3. Gel de silice (60-200 Mesh), SiO_2 , grade 62 (CAS n° 11926-00-8)

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.

6.4. Hexane (CAS n° 110-54-3)

Approprié pour la spectrophotométrie et la chromatographie, vérifié pour l'absence d'hydrocarbures entre $n\text{-C}_{10}$ et $n\text{-C}_{50}$.

6.5. n-Décane ($n\text{-C}_{10}$) (CAS n° 124-18-5)

6.6. n-Pentacontane ($n\text{-C}_{50}$) (CAS n° 6596-40-3)

6.7. Étalon de diesel altéré à 50 %

Solution de diesel altéré à 50 % (Diesel fuel n° 2), à une concentration de 5 000 mg/l, de la compagnie Restek.

6.8. Solution pour déterminer la fenêtre de dosage ($n\text{-C}_{10}$ et $n\text{-C}_{50}$)

Dans un premier temps, préparer une solution de $n\text{-C}_{10}$ à 150 mg/l en diluant 15 mg de $n\text{-C}_{10}$ (cf. 6.5) dans 100 ml d'hexane. Par la suite, dissoudre 1,5 mg de $n\text{-C}_{50}$ (cf. 6.6) dans environ 70 ml d'hexane (cf. 6.4); immerger le contenant de cette solution dans un becher d'eau chaude et placer celui-ci dans le bain à ultrasons pendant 20 minutes. Ajouter 10 ml de la solution à 150 mg/l de $n\text{-C}_{10}$ à la solution de $n\text{-C}_{50}$, et compléter jusqu'à 100 ml avec de l'hexane.

6.9. Solutions d'étalonnage

À partir de l'étalon de diesel altéré à 50 % de 5 000 mg/l (cf. 6.7), préparer une série de solutions étalons avec de l'hexane (cf. 6.4); les concentrations suggérées sont 5, 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 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

Pour chaque échantillon :

- Homogénéiser l'échantillon et l'acidifier jusqu'à un $\text{pH} < 2$ par ajout d'acide sulfurique, s'il y a lieu.
- Prendre un volume connu d'échantillon (de préférence 800 ml) dans une bouteille de un litre à goulot étroit avec un bouchon muni de téflon.
- Rincer la bouteille d'échantillonnage avec 50 ml d'hexane et transvider dans la bouteille d'extraction. Agiter vigoureusement, puis laisser échapper la surpression. Placer sur l'agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min. en s'assurant que la bouteille ne coule pas, et laisser tourner pendant une nuit.
- Transférer l'échantillon dans une ampoule à décantation de un litre. Laisser séparer les deux phases. Recueillir la phase aqueuse (phase inférieure) dans la bouteille d'extraction et faire passer la phase organique (phase supérieure) sur une colonnette de Na_2SO_4 anhydre (cf. 6.2) et la recueillir dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Ajouter 30 ml d'hexane (cf. 6.4) à la phase aqueuse et répéter l'étape d'extraction à l'aide de l'agitateur rotatif pendant une heure. Récupérer la phase organique comme précédemment.
- Rincer la colonnette de Na_2SO_4 avec de l'hexane et compléter jusqu'à 100 ml.

NOTE – S'il y a présence d'émulsion, la technique pour l'éliminer dépend de la nature de l'échantillon; elle peut inclure le brassage, la filtration sur laine de verre, la centrifugation, l'utilisation d'un bain à ultrasons, l'addition de sel ou d'autres méthodes physiques.

- Prélever 10 ml de la phase organique et la transférer dans un tube de 15 ml muni d'un bouchon avec téflon ou l'équivalent.
- Ajouter environ 0,5 g de gel de silice afin d'éliminer les substances polaires. Brasser manuellement pendant environ une minute. Si le dépôt de gel de silice semble très foncé, transférer le surnageant et répéter cette étape.

- Laisser déposer le gel de silice et prélever le surnageant. Concentrer l'extrait de façon à satisfaire aux exigences réglementaires. La concentration 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* :	0,5 minute
Programmation de température* :	5 °C/min jusqu'à 70 °C (rester 0 min)
Programmation de température* :	60 °C/min jusqu'à 320 °C (rester 3 min)
Programmation de température* :	60 °C/min jusqu'à 375 °C (rester 10 min)
Température finale* :	375 °C
Temps total de la course * :	25,58 minutes
Mode d'injection :	« on column »
Gaz vecteur :	Hélium
Débit linéaire* :	38 cm/s à 35 °C (débit constant)
Volume d'injection :	1 µl
Type de colonne :	SPB-1 ou DB-1 (ou équivalent)

Température du détecteur FID : 350 °C

*** NOTE – Ces valeurs peuvent varier selon les conditions chromatographiques. Les objectifs à atteindre sont : que le temps de rétention du n-C₁₀ soit supérieur d'au moins 0,5 minute par rapport à la fin du pic du solvant et que le temps de final de la programmation soit au minimum 2 minutes après le temps de rétention du n-C₅₀.**

- Faire une compensation sur l'appareil en effectuant une course chromatographique sans injecter de solvant (« run à blanc ») lorsque nécessaire (cf. 6.4).
- Injecter la solution n-C₁₀ et n-C₅₀ (cf. 6.8) afin de déterminer la fenêtre d'intégration.
- Injecter les étalons de vérifications (étalon de bas niveau et étalon de haut niveau, si disponibles). Lorsque les étalons de vérifications ne répondent pas aux critères d'acceptabilité, injecter les solutions étalons (5 à 2 500 mg/l) (cf. 6.9); 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 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- étalons de vérification

- 5- reprendre les étapes 3 et 4 pour les autres injections
- Intégrer l'ensemble des pics de n-C₁₀ à n-C₅₀ 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 5 à 2500 mg/l.

Les résultats sont exprimés en mg/l d'hydrocarbures pétroliers (C₁₀ à C₅₀), d'après l'équation suivante :

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

où

- C : concentration des hydrocarbures pétroliers (C₁₀ à C₅₀) contenus dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration des hydrocarbures pétroliers (C₁₀ à C₅₀) 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 : volume d'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution ou de concentration de la solution dosée, si nécessaire.

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 (5 mg/l).

Les étalons de vérification dosés en inconnus ne doivent pas dévier de plus de 20 % par rapport à la valeur attendue.

L'écart pour un duplicata 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 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 des 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 ET DE LA FAUNE DU QUÉBEC, Problématique des sols et des eaux souterraines contaminés par des produits pétroliers : sélection des paramètres analytiques, 1993.

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, ISBN 2-551-18001-5, 1998.

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.