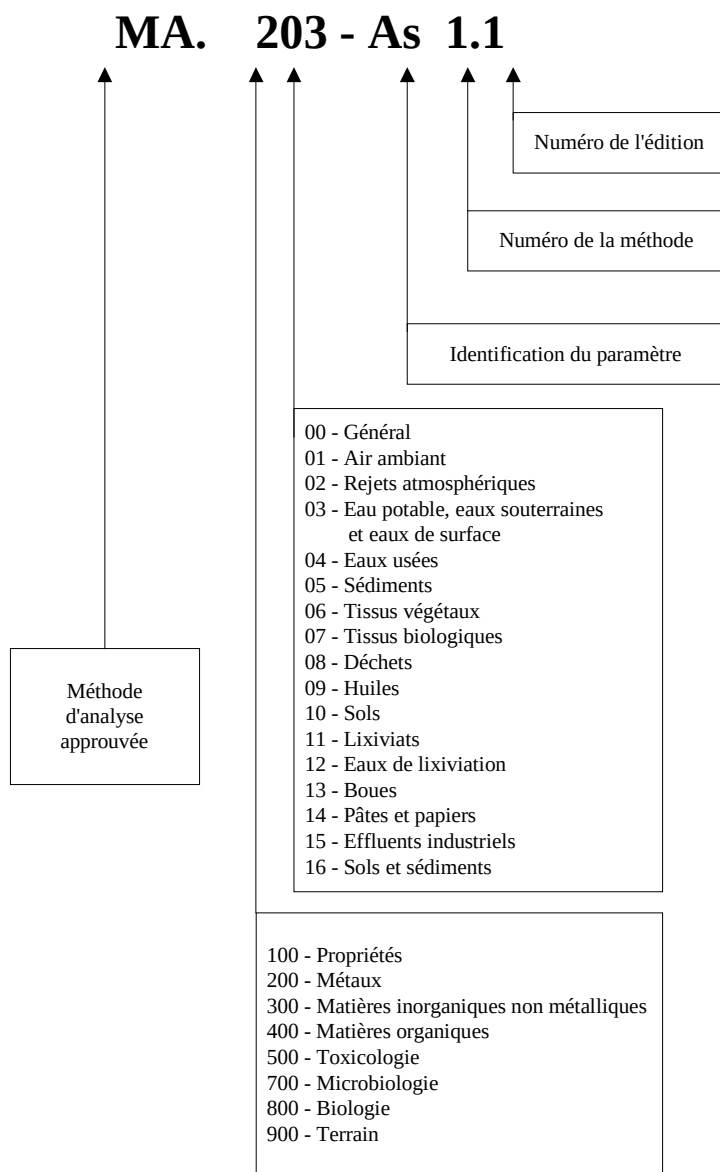


MA. 408 – Hyd 1.0
Édition : 1999-04-23

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

Comment fonctionne la codification?



ÉDITION APPROUVÉE LE : 23 avril 1999

Historique de la méthode

Ce document remplace la méthode d'analyse portant la codification MENVIQ. 88.03/408 - H.G. 1.4, initialement écrite pour les matières dangereuses solides. Cette méthode faisait appel au fréon comme solvant d'extraction.

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 (C₁₀ à C₅₀). MA. 408 – Hyd 1.0, Ministère de
l'Environnement du Québec, 1999, 15 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	11
7.1. Préparation du matériel	11
7.2. Extraction des hydrocarbures	11
7.3. Dosage	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	14
8.1. Calcul des résultats	14
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	14
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 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 généralement utilisés 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 puisque les composés observés après la dégradation correspondent aux fractions les plus persistantes du mélange original.

Cette méthode permet d'analyser les hydrocarbures C_{10} à C_{50} contenus dans les matières dangereuses et de satisfaire aux exigences de l'article 4 du Règlement sur les matières dangereuses (Q-2, R. 15.2).

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des hydrocarbures contenus dans les matières dangereuses.

Le domaine d'étalonnage utilisé pour le dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) se situe entre 20 et 2 500 $\mu\text{g/ml}$ d'hydrocarbures.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les matières dangereuses solides sont d'abord déshydratées avec du sulfate de magnésium anhydre puis extraites avec de l'hexane à l'aide d'un bain à ultrason. Quant aux matières dangereuses liquides, elles sont diluées dans l'hexane. 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 de l'ensemble des pics résolus et non résolus se situant entre n-C₁₀ et n-C₅₀ avec 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, soluble 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 100 mg/kg d'hydrocarbures pétroliers C₁₀ à C₅₀.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 300 mg/kg d'hydrocarbures pétroliers C₁₀ à C₅₀.

3.4. SENSIBILITÉ

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

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

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

3.5.2 Répétabilité

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

3.6. JUSTESSE

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

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Les données pour le pourcentage de récupération sont incomplètes et ne peuvent être fournies dans cette édition.

4. CONSERVATION

Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

Pour l'application du Règlement sur les matières dangereuses, les renseignements sur les modes de préservation et de conservation des échantillons sont présentés dans le document DR-09-01 intitulé « Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses ».

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,01 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. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un injecteur « on column » et fonctionnant à un débit constant tout au long de la programmation de température. Le chromatographe est couplé à un détecteur à ionisation de flamme et à un injecteur automatique
- 5.5. Colonne chromatographique capillaire de type SPB-1 (ou l'équivalent) d'une longueur de 15 m, d'un diamètre de 0,53 mm, dont la phase est d'une épaisseur de 0,15 µm, munie d'une précolonne de 0,5 m et de diamètre interne de 0,53 mm
- 5.6. Système informatisé de traitement de données
- 5.7. Bouteilles claires de 40 ml en verre de borosilicate type 1, classe A, avec septum de silicone TFE 22 mm et bouchons appropriés
- 5.8. Distributeur automatique de 50 ml gradué à 1 ml

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 « glass distilled » ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., 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. 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.

6.2. 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.

6.3. Gel de silice (60-200 Mesh) (CAS n° 112926-00-8)

Traiter le gel de silice en le chauffant à 110 °C pendant une nuit, laisser refroidir au dessiccateur, puis transférer dans un contenant en verre.

6.4. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)

Il doit être approprié pour la chromatographie en phase gazeuse et vérifié pour l'absence d'hydrocarbures entre n-C₁₀ et n-C₅₀.

6.5. Laine de verre

Décontaminer la laine de verre en la rinçant avec de l'hexane (*cf.* 6.4).

6.6. Solution fenêtre pour le dosage (n-C₁₀ et n-C₅₀)

Nom du composé	N° CAS
n-Décane (n-C ₁₀)	124-18-5
n-Pentacontane (n-C ₅₀)	6596-40-3

Dissoudre 1,5 mg de n-C₅₀ dans environ 70 ml d'hexane (*cf.* 6.4), immerger cette solution dans un becher d'eau chaude et placer dans le bain à ultrason pendant 20 minutes. Ajouter 2,0 µl de n-C₁₀ et compléter à 100 ml avec de l'hexane. Conserver à la température de la pièce.

6.7. Solution d'étalon de dosage (diesel altéré à 50 %) à 5 000 µg/ml

Cette solution de diesel altéré à 50 % (« Diesel fuel no 2 ») à 5 000 µg/ml est préparée par la compagnie Restek.

6.8. Solutions pour l'étalonnage du GC/FID

Préparer une série de solutions dans l'hexane à partir de la solution de dosage à 5 000 µg/ml (cf. 6.7). Les concentrations visées sont 2 500, 1 000, 100, 50 et 20 µg/ml.

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 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 HYDROCARBURES

7.2.1. Échantillons solides

- Si l'analyse des composés organiques volatils est demandée, prélever un sous-échantillon avant de procéder à l'étape d'homogénéisation.
- Homogénéiser et triturer tout l'échantillon à l'aide d'une spatule dans un contenant approprié. Il est recommandé d'utiliser du matériel jetable.
- Dans une bouteille de 40 ml, peser environ précisément 5 g d'échantillon et noter le poids.
- Ajouter 2,5 g de MgSO₄ anhydre (cf. 6.2) préalablement traité. Triturer avec une spatule jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Il peut être nécessaire de rajouter du MgSO₄ pour assécher complètement l'échantillon.
- Ajouter 20 ml d'hexane (cf. 6.4) à l'aide d'un cylindre gradué. Mettre au bain à ultrason pendant 10 minutes en s'assurant que le niveau d'eau dans le bain est égal ou supérieur au niveau d'hexane dans les bouteilles d'extraction.
- Ajouter 1,5 g de gel de silice (cf. 6.3), préalablement traité, directement dans la bouteille contenant l'extrait.
- Brasser 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 nouvelle portion

d'environ 0,5 g de gel de silice. Avec une pipette Pasteur, prélever le surnageant et le transférer dans un microflacon (vial) de GC.

- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

7.2.2. Échantillons liquides organiques

- Pour un échantillon d'une huile, peser précisément environ 0,01 g dans un tube à essai et ajouter 10 ml d'hexane (cf. 6.4) à l'aide d'une pipette. Pour un déchet organique autre qu'une huile, peser précisément environ 10 g dans un ballon jaugé de 50 ml et compléter au trait de jauge avec de l'hexane.
- Si nécessaire (présence de gouttelettes d'eau), filtrer sur colonnette de Na₂SO₄ anhydre (cf. 6.1).
- Prélever 10 ml de la phase organique et la transférer dans un tube de 15 ml muni d'un bouchon avec revers en téflon.
- Ajouter 0,5 g de gel de silice (cf. 6.3) préalablement traité. Brasser 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 nouvelle portion d'environ 0,5 g de gel de silice.
- Avec une pipette Pasteur, prélever le surnageant et le transférer dans un microflacon (vial) de GC.
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

7.3. DOSAGE

7.3.1. Conditions instrumentales

Les conditions du chromatographe en phase gazeuse utilisées sont les suivantes :

Température initiale :	35 °C
Temps d'équilibre :	2 minutes
Programmation de température :	30 °C/min
Température finale :	300 °C
Temps final :	13 minutes
Mode d'injection :	« on column »
Pression :	2,7 psi à 35 °C (débit constant)
Volume d'injection :	1 µl
Type de colonne :	SPB-1 (ou l'équivalent)

Il est à noter que le temps final ainsi que la pression indiquée sont un indice lorsque les conditions chromatographiques sont optimales. Les objectifs à rencontrer sont que le temps de

rétenion du solvant soit inférieur à environ 2 minutes, que le temps de rétenion du n-C₁₀ soit supérieur d'au moins 1 ½ minute par rapport au pic de solvant et que le temps final soit au minimum 2 minutes après le temps de rétenion du n-C₅₀.

7.3.2. Étalonnage

Toutes les techniques suivantes peuvent être utilisées pour étalonner le GC/FID : régression linéaire, facteur de réponse moyen et régression quadratique. La technique présentement en usage est la régression linéaire.

Étalonner le GC/FID à l'aide des cinq solutions d'étalonnage 20, 50, 100, 1 000 et 2 500 µg/ml (cf. 6.8). Un minimum de trois points d'étalonnage doivent être utilisés. À noter que les points utilisés pour la construction de ces courbes doivent être le plus près de celle-ci. La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur ou égal à 0,995.

Cette courbe d'étalonnage est refaite avant chaque nouvelle séquence d'analyse ou lorsque les étalons de vérification de 50, 1 000 et 2 500 µg/ml génèrent une valeur différente de plus de 15 % par rapport à la concentration attendue.

7.3.3. Séquence de dosage

Injecter les étalons, échantillons et éléments de contrôle de la qualité selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif.

- 1- Course chromatographique à blanc
- 2- Hexane
- 3- Solution fenêtre n-C₁₀ et n-C₅₀
- 4- Étalon de 20 µg/ml
- 5- Étalon de 50 µg/ml
- 6- Étalon de 100 µg/ml
- 7- Étalon de 1 000 µg/ml
- 8- Étalon de 2 500 µg/ml
- 9- Blanc de méthode
- 10- Éléments de contrôle de la qualité
- 11- Extraits d'échantillons (maximum 10)
- 12- Étalon de vérification
- 13- Reprendre les étapes 10 et 11 pour les autres injections

Conserver le chromatogramme de la course chromatographique à blanc comme valeur de bruit de fond. Soustraire la surface de ce chromatogramme de la surface des chromatogrammes obtenue autant pour les étalons que pour les échantillons en utilisant le mode de compensation.

Intégrer l'ensemble des pics résolus et non résolus de 0,5 minute avant le n-C₁₀ à 0,5 minute après le n-C₅₀ en s'assurant que l'intégration commence et finit à la ligne de base.

La valeur de la concentration de l'étalon de vérification injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à $\pm 15 \%$ de la valeur attendue.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CALCUL DES RÉSULTATS

Les hydrocarbures sont dosés à l'aide de la courbe d'étalonnage obtenue par l'analyse des cinq solutions étalons. Les résultats sont exprimés en mg/kg d'hydrocarbures C_{10} à C_{50} d'après l'équation suivante :

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

où

- C : concentration des hydrocarbures C_{10} à C_{50} contenus dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration des hydrocarbures C_{10} à C_{50} dans la solution dosée ($\mu\text{g/ml}$);
- B : volume final de l'extrait (ml);
- D : poids d'échantillon analysé (g);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

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 au point le plus bas de la courbe d'étalonnage ($20 \mu\text{g/ml}$).

Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicata ou replica ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de détection.

En ce qui concerne les matériaux de référence, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le délégué qualité.

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Dosage des hydrocarbures pétroliers (C_{10} à C_{50}), MA. 400 - HYD. 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

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 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.