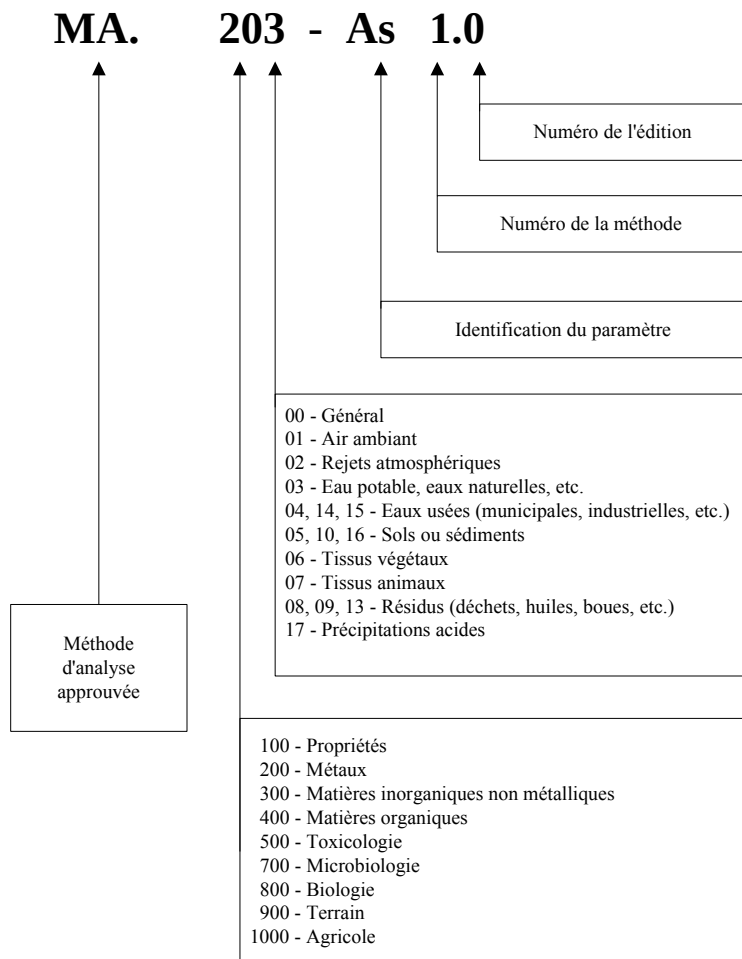


MA. 400 – C₁₀C₅₀ 1.0
Édition : 2002-01-31
Révision : 2008-04-24 (2)

Méthode d'analyse
Dosage des hydrocarbures pétroliers C₁₀ à C₅₀
dans les eaux

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est identifiée par l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. L'indice peut également être augmenté si une révision entraîne des modifications en profondeur. La date de révision d'une méthode est suivie d'un chiffre indiquant la révision en cours.

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 les eaux. MA. 400 – C₁₀C₅₀ 1.0,
Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du
Québec, 2008, 14 p.

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	6
3.3 Limite de quantification	6
3.4 Sensibilité	6
3.5 Fidélité	6
3.6 Justesse	7
3.7 Pourcentage de récupération	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1 Extraction avec agitateur horizontal (Eberbach)	9
7.2 Extraction avec agitateur rotatif (Rollacell)	11
7.3 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 (isoparaffines), 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.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 0 et 1 000 mg/l d'hydrocarbures pour les solutions étalons. Lorsqu'il est reporté à l'échantillon, le domaine d'application se situe entre 0,1 et 5 mg/l. Pour les échantillons fortement contaminés (supérieur à 5 mg/l), le traitement de l'échantillon peut être adapté selon la nature de celui-ci en analysant une quantité plus faible d'échantillon ou en diluant l'extrait.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'eau est extraite 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 résolus et non résolus se situant entre $n-C_{10}$ et $n-C_{50}$, 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 d'hydrocarbures pétroliers C_{10} à C_{50} est de 0,1 mg/l pour les eaux potables, les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées, tant par agitateur horizontal que par agitateur rotatif.

3.3 LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification d'hydrocarbures pétroliers C_{10} à C_{50} est de 0,3 mg/l pour les eaux potables, les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées, tant par agitateur horizontal que par agitateur rotatif.

3.4 SENSIBILITÉ

La sensibilité moyenne lors de l'injection de 3 solutions étalons (1 000, 500 et 100 mg/l) a été de 5 188 unités de surface/(mg/l), pour l'agitateur horizontal et 5 084 unités de surface/(mg/l) pour l'agitateur rotatif.

3.5 FIDÉLITÉ

3.5.1 Répliquabilité

La répliquabilité d'une série d'analyses ($n = 10$) d'hydrocarbures pétroliers C_{10} à C_{50} dans des échantillons est de $\pm 0,02$ mg/l à 0,5 mg/l pour les eaux potables, les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées, tant par agitateur horizontal que par agitateur rotatif.

3.5.2 Répétabilité

La répétabilité d'une série d'analyses ($n = 10$) d'hydrocarbures pétroliers C_{10} à C_{50} dans des échantillons est de $\pm 0,02$ mg/l à 0,5 mg/l pour les eaux potables, les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées, tant par agitateur horizontal que par agitateur rotatif.

3.6 JUSTESSE

La justesse est de 80 % à 0,5 mg/l (n = 10) pour les eaux potables, les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées avec agitateur horizontal, et de 93 % à 0,5 mg/l (n = 10) avec agitateur rotatif.

3.7 POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

La récupération, calculée à partir d'une série d'analyses (n = 3) d'échantillons fortifiés est de 93 % à 0,5 mg/l pour les eaux potables, les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées, avec agitateur horizontal et de 97 % à 0,5 mg/l avec agitateur rotatif.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un litre d'échantillon représentatif dans un contenant de verre exempt de contaminants. Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ par l'ajout de 5 ml de H_2SO_4 (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**

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

5.1. Balance dont la sensibilité est de 0,0001 g

5.2. Agitateur mécanique horizontal de type Eberbach

5.3. Agitateur rotatif de type Rollacell (Cel-Gro rotator)

5.4. Système d'évaporation sous jet d'argon avec aiguilles

5.5. Évaporateur rotatif

5.6. 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 débit doit être le même à 35 °C et à 300 °C). Le chromatographe est couplé à un détecteur à ionisation de flamme et comprend :

5.6.1 Injecteur automatique

5.6.2 Colonne chromatographique capillaire de type DB-1 (ou équivalente) 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

5.6.3 Système informatisé de traitement de données

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S. ou de qualité équivalente ou supérieure, à moins d'indication contraire. Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide.

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

En ce qui concerne les étalons (*cf.* 6.10 à 6.11.3), les solutions sont conservées au congélateur jusqu'à épuisement, ou jusqu'à ce que le critère d'acceptabilité pour les solutions étalons (point 9 de cette méthode) ne soit plus respecté.

6.1. Acétone (CAS n° 67-64-1)

6.2. Hexane (CAS n° 110-54-3)

6.3. n-Décane (n-C₁₀) (CAS n° 124-18-5)

6.4. n-Pentacontane (n-C₅₀) (CAS n° 6596-40-3)

6.5. Solution d'acide sulfurique 10 N commerciale

6.6. Sulfate de sodium anhydre Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le sulfate de sodium en le chauffant à 700 °C pendant une nuit; laisser à la température de la pièce et conserver dans un contenant en verre fermé.

6.7. Gel de silice (60-200 mesh), SiO₂, grade 62 (CAS n° 11926-00-8)

Traiter le gel de silice en le chauffant à 650 – 700 °C pendant une nuit; laisser refroidir et conserver dans un contenant en verre fermé.

6.8. Solution étalon (diesel altéré 50 %) 5 000 mg/l

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

6.9. Solution pour déterminer la fenêtre de dosage (n-C₁₀ et n-C₅₀)

Dissoudre 1,5 mg de n-C₅₀ (*cf.* 6.4) dans environ 70 ml d'hexane (*cf.* 6.2). Immerger cette solution dans un becher d'eau chaude et placer dans le bain à ultrason pendant 20 minutes. Ajouter approximativement 2,0 µl de n-C₁₀ (*cf.* 6.3) et compléter à 100 ml avec de l'hexane (*cf.* 6.2).

6.10. Solutions d'étalonnage

À partir de la solution étalon mère de diesel (*cf.* 6.8), préparer une série de solutions étalons avec de l'hexane (*cf.* 6.2); les concentrations suggérées sont 1 000, 500, 100 et 20 mg/l.

6.11. Solutions utilisées pour le contrôle de qualité

La solution commerciale de la compagnie Restek n'est pas assez concentrée pour nous permettre de préparer des ajouts dosés. Cependant, il est possible de préparer des ajouts dosés à partir d'un étalon de diesel altéré à 50 % préparé en laboratoire.

6.11.1 Diesel altéré à 50 % de 2^e source

Évaporer du diesel à 50 % de son volume initial.

Préparer une solution mère de ce produit avec de l'hexane.

6.11.2 Diesel altéré à 50 % (2^e source) à 5 000 mg/l dans l'acétone (solution d'ajout dans l'eau)

Diluer l'étalon préparé en 6.11.1 pour fabriquer une solution d'ajout dans l'eau de 5 000 mg/l dans l'acétone.

6.11.3 Étalon de diesel altéré 50 % (2^e source) à 100 mg/l

Diluer l'étalon préparé en 6.11.1 afin d'obtenir une concentration finale de 100 mg/l dans l'hexane. Cet étalon pourra être comparé à la courbe d'étalonnage.

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.

NOTE 1 – Le type d'échantillon détermine le mode d'extraction. Si les échantillons sont de type eau potable, l'agitateur horizontal peut être un bon choix. Cependant, dès que l'on prévoit de l'émulsion, l'agitateur rotatif s'impose. La série complète est extraite selon le mode d'extraction choisi.

NOTE 2 – La décontamination préalable à l'hexane du matériel utilisé est indispensable. Les bouteilles de type Wheaton de un litre sont rincées avec de l'acétone et de l'hexane.

7.1 EXTRACTION AVEC AGITATEUR HORIZONTAL (EBERBACH)

NOTE – Pour chaque série d'extraction, préparer un blanc de méthode en utilisant un litre d'eau de source naturelle acidifiée ainsi qu'un échantillon fortifié à partir d'un litre d'eau de source naturelle acidifiée et enrichi de 100 µl de la solution d'ajout de diesel altéré 2^e source de 5 000 mg/l (cf. 6.11.2). Traiter ces solutions comme les échantillons.

Pour chaque échantillon :

- Ajouter 9 g de Na_2SO_4 (cf. 6.6) dans une bouteille Wheaton de 1 litre, rincée à l'acétone et à l'hexane.
- Marquer d'un trait de crayon sur la bouteille d'échantillonnage le niveau de l'échantillon et le transvider dans la bouteille Wheaton pour l'extraction.
- Rincer soigneusement la bouteille d'échantillonnage ainsi que le papier d'aluminium du bouchon avec 10 ml d'hexane (cf. 6.2) et ajouter le solvant dans la bouteille d'extraction. Remplir la bouteille d'échantillonnage avec de l'eau jusqu'au trait de crayon et mesurer le volume de l'échantillon.

NOTE – Si l'échantillon est fortement contaminé, on peut augmenter le volume d'hexane afin de bien rincer la bouteille.

- Agiter pendant environ une minute manuellement, laisser s'échapper la pression et placer ensuite sur l'agitateur mécanique horizontal pendant une heure.
- Recueillir la phase organique en la soutirant de la surface de l'échantillon et la transférer dans un tube de 15 ml préétalonné à 5 ml avec de l'hexane.

NOTE – Si après le brassage il y a présence d'émulsion, transférer l'échantillon au complet dans une ampoule à décanter de 1 litre. Laisser séparer les deux phases le plus possible. On peut augmenter le volume d'hexane de 10 à 20 ml pour faciliter la séparation des deux phases. Recueillir la phase aqueuse dans la bouteille d'extraction, et la phase organique dans un ou plusieurs tubes selon le volume d'hexane présent.

S'il y a présence d'émulsion, la meilleure technique pour l'éliminer dépend beaucoup 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 sulfate de sodium ou d'autres méthodes physiques.

- Ajouter 10 ml d'hexane (cf. 6.2) à l'échantillon et répéter l'extraction. Recueillir l'hexane dans un autre tube de verre.
- Évaporer le contenu des tubes de verre jusqu'à environ 2,5 ml à l'aide d'un système d'évaporation sous jet d'argon, dans un bain-marie à environ 30-35 °C.
- Combiner les deux extraits dans le tube de verre de 15 ml préétalonné à 5 ml. Rincer le deuxième tube avec un peu d'hexane et transférer dans le tube étalonné. Concentrer et jauger à 5 ml avec de l'hexane.
- Prélever 1 ml de l'extrait final; le transférer dans un tube de 10 ml contenant 200 mg de gel de silice (cf. 6.7). Brasser 30 secondes. Laisser déposer le gel de silice. Transférer l'extrait surnageant dans un microflacon (vial). Analyser par chromatographie en phase gazeuse.

7.2 EXTRACTION AVEC AGITATEUR ROTATIF (ROLLACELL)

Cette extraction sera utilisée si on juge, à l'aspect de l'échantillon par exemple, que celui-ci formera des émulsions importantes lors de l'extraction.

NOTE – Pour chaque série d'extraction, préparer un blanc de méthode en utilisant un litre d'eau de source naturelle acidifiée ainsi qu'un échantillon fortifié à partir d'un litre d'eau de source naturelle acidifiée et enrichi de 100 µl de la solution d'ajout de diesel altéré 2^e source de 5 000 mg/l (cf. 6.11.2). Traiter ces solutions comme les échantillons.

- Ajouter 9 g de Na₂SO₄ (cf. 6.6) dans une bouteille Wheaton de 1 litre, rincée à l'acétone et à l'hexane.
- Marquer d'un trait de crayon sur la bouteille d'échantillonnage le niveau de l'échantillon et le transvider dans la bouteille Wheaton pour l'extraction.
- Rincer soigneusement la bouteille d'échantillonnage ainsi que le papier d'aluminium du bouchon avec 10 ml d'hexane (cf. 6.2) et ajouter le solvant dans la bouteille d'extraction. Remplir la bouteille d'échantillonnage avec de l'eau jusqu'au trait de crayon et mesurer le volume de l'échantillon.

NOTE – Si l'échantillon est fortement contaminé, on peut augmenter le volume d'hexane afin de bien rincer la bouteille.

- Agiter pendant environ une minute manuellement et placer ensuite sur l'agitateur mécanique rotatif de type Rollacell pendant la nuit (minimum 16 heures).
- Recueillir la phase organique en la soutirant de la surface de l'échantillon et la transférer dans un tube de 15 ml préétalonné à 5 ml avec de l'hexane.
- Ajouter 10 ml d'hexane (cf. 6.2) à l'échantillon et répéter l'étape d'extraction à l'aide de l'agitateur rotatif pendant une nuit. Récupérer la phase organique en répétant les étapes du paragraphe précédent.
- Évaporer le contenu des tubes de verre jusqu'à environ 2,5 ml à l'aide d'un système d'évaporation sous jet d'argon, dans un bain-marie à environ 30 – 35°C.
- Combiner les deux extraits dans le tube de verre de 15 ml préétalonné à 5 ml. Rincer le deuxième tube avec un peu d'hexane et transférer dans le tube étalonné. Concentrer et jauger à 5 ml avec de l'hexane.
- Prélever 1 ml de l'extrait final; le transférer dans un tube de 10 ml contenant 200 mg de gel de silice (cf. 6.7). Brasser 30 secondes. Laisser déposer le gel de silice. Transférer l'extrait surnageant dans un microflacon (vial). Analyser par chromatographie en phase gazeuse.

7.3 DOSAGE

- Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

Gaz vecteur :	Hélium
Pression :	2,7 lb/po ² à 35 °C (débit constant)
Volume d'injection :	1 µl
Type de colonne :	DB-1 (ou équivalent)

Programmation de température :

Température initiale :	35 °C
Temps d'équilibre :	2 minutes
Programmation de température :	30 °C/minute
Température finale :	300 °C
Temps final :	11,17 minutes

Injecteur :

Mode d'injection :	« on column »
Température initiale :	60 °C
Temps d'équilibre :	2 minutes
Programmation de température :	30 °C/minute
Température finale :	250 °C
Temps final :	13,67 minutes

- Injecter de l'hexane (cf. 6.2) afin de s'assurer de la stabilité de la ligne de base et conserver le chromatogramme comme valeur de bruit de fond.
- Injecter la solution n-C₁₀/n-C₅₀ (cf. 6.9) afin de déterminer la fenêtre d'intégration.
- Injecter les solutions étalons (20 à 1 000 mg/l) (cf. 6.10) afin d'établir la courbe d'étalonnage.
- Procéder à l'injection des éléments de contrôle (blanc, ajout, contrôle de qualité, matériaux de référence, etc.) et des échantillons.
- 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 finisse à la ligne de base.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données.

Tracer la courbe d'étalonnage : surface obtenue pour chacune des solutions étalons en fonction de la concentration. L'hexane injecté au début ou au cours du dosage de la séquence doit être incorporé à la courbe d'étalonnage.

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

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

où

C : concentration des hydrocarbures pétroliers (C₁₀-C₅₀) dans l'échantillon (mg/l);

A : concentration des hydrocarbures pétroliers (C₁₀-C₅₀) dans la solution dosée déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage (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.

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.
Ajout dosé	Le résultat doit être à l'intérieur de l'intervalle : valeur attendue ± 25 %.
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'intervalle de ± 2 écarts types calculés à partir de la moyenne de tous les résultats obtenus pour les échantillons de contrôle ou être à l'intérieur de l'intervalle : valeur moyenne ± 30 %.
Étalon contrôle	Le résultat doit être à ± 30 % de la valeur attendue.
Coefficient de la corrélation de la courbe d'étalonnage	$r \geq 0,995$.
Solution étalon	Un écart moyen de 25 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution étalon.

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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs 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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC, *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*, Les publications du Québec, ISBN 2-551-18114-3, 132 p., 1999.

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION (ISO), *Compendium de normes ISO, Environnement, Qualité du sol, Aspects généraux; méthodes d'analyses physiques et chimiques; méthode 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)*, Washington, DC 20460, EPA-821-B-94-004b, 1995.