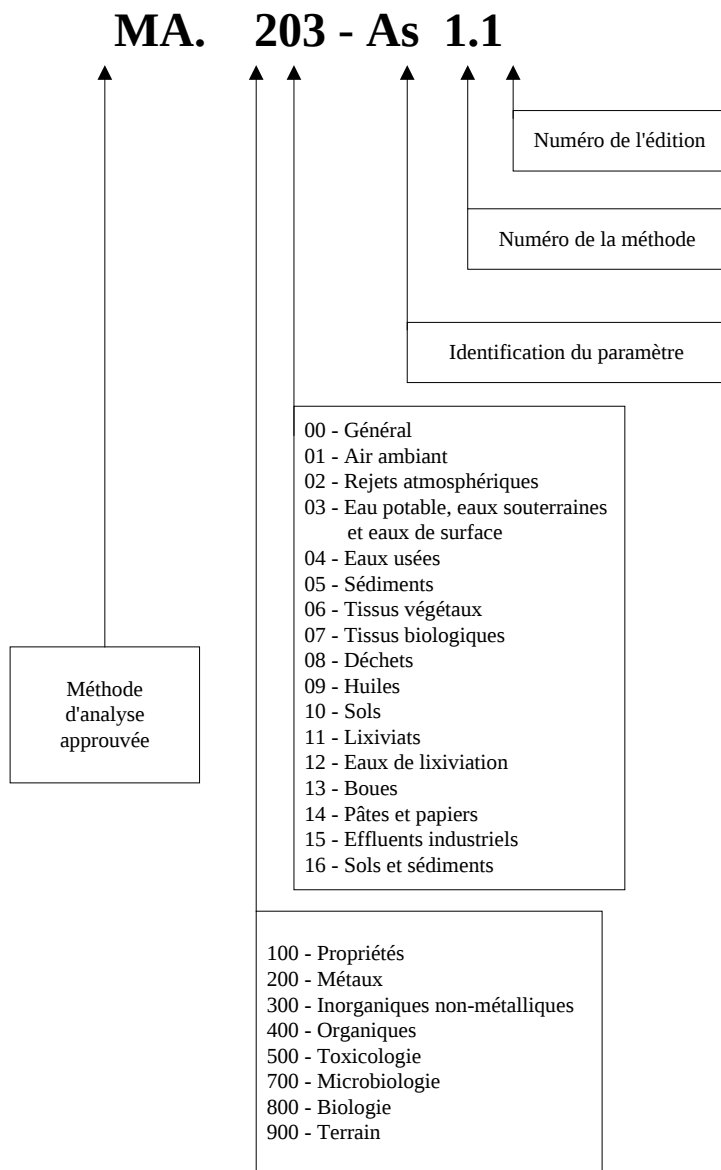


MA. 416 – C₁₀-C₅₀ 1.0
Édition : 2002-09-10

Méthode d'analyse
Dosage des hydrocarbures pétroliers C₁₀ à C₅₀
dans les sols et les sédiments

Comment fonctionne la codification?



ÉDITION APPROUVÉE LE : 10 septembre 2002

Historique de la méthode

Cette méthode a été rédigée afin de remplacer les méthodes 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 constitue la première édition de cette méthode.

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 dans les sols et les sédiments, MA. 416 –
C₁₀-C₅₀ 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2002, 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 Limites 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. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1 Préparation	11
7.2 Extraction	11
7.3 Dosage	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
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 (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 sols et les sédiments.

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 12 et 800 mg/kg. Pour les échantillons fortement contaminés (supérieur à 800 mg/kg), 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'échantillon est asséché avec du sulfate de sodium, puis extrait avec de l'hexane à l'aide d'un bain à ultrasons et d'un agitateur mécanique. On ajoute alors du gel de silice à l'extrait afin d'adsorber les substances polaires; puis, il 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. LIMITES DE DÉTECTION

La limite de détection d'hydrocarbures pétroliers C_{10} à C_{50} est de 12 mg/kg pour les sols et les sédiments.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification d'hydrocarbures pétroliers C_{10} à C_{50} est de 39 mg/kg pour les sols et les sédiments.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité moyenne lors de l'injection de 3 solutions étalons (1 000, 500 et 100 mg/l) a été de 4 867 unités de surface/(mg/l).

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 $\pm 2,8$ mg/kg à 100 mg/kg pour les sols et les sédiments.

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 ± 11 mg/kg à 160 mg/kg pour les sols et les sédiments.

3.6. JUSTESSE

La justesse est de 88 % à 520 mg/kg ($n = 10$) pour les sols et les sédiments.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

La récupération, calculée à partir d'une série d'analyses ($n = 3$) d'échantillons fortifiés est de 89 % à 160 mg/kg pour les sols et les sédiments.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre exempt de contaminants.

Conserver l'échantillon à environ 4 °C si l'analyse est effectuée en moins de 14 jours; sinon, congeler l'échantillon. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

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. Balance dont la sensibilité est de 0,01 g
- 5.3. Agitateur mécanique horizontal
- 5.4. Bain à ultrasons (puissance de 450 watts minimum)
- 5.5. Système d'évaporation sous jet d'argon avec aiguilles
- 5.6. Four (environ 105 °C)
- 5.7. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un injecteur « on column » et fonctionnant avec un débit constant tout le long de la programmation de température. Le chromatographe est couplé à un détecteur à ionisation de flamme et comprend :
 - 5.7.1. Injecteur automatique
 - 5.7.2. Colonne chromatographique capillaire de type DB-1 (ou équivalente) d'une longueur de 15 m, d'un diamètre interne de 0,53 mm et dont la phase est d'une épaisseur de 0,15 µm
 - 5.7.3. Système informatisé de traitement de données

NOTE – La décontamination préalable à l'hexane du matériel utilisé est indispensable.

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.

6.1. Hexane (CAS n° 110-54-3)

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

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

6.4. 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.

6.5. 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.

6.6. 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.

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

Dissoudre 1,5 mg de n-pentacontane (*cf.* 6.3) dans environ 70 ml d'hexane (*cf.* 6.1) immerger cette solution dans un becher d'eau chaude et placer dans le bain à ultrasons pendant 20 minutes. Ajouter approximativement 2,0 µl de n-décane (*cf.* 6.2) et compléter à 100 ml avec de l'hexane (*cf.* 6.1).

6.8. Solutions d'étalonnage

À partir de la solution étalon mère de diesel (*cf.* 6.6), préparer une série de solutions étalons avec de l'hexane (*cf.* 6.1); les concentrations suggérées sont 1 000, 500, 100 et 20 mg/l.

6.9. 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.

6.9.1. Diesel altéré à 50 % de 2^e source

Évaporer du diesel à 50 % de son volume initial.

6.9.2. Diesel altéré à 50 % (2^e source) à 5 000 mg/l dans l'hexane (solution d'ajout pour les sols et les sédiments)

Diluer l'étalon préparé en 6.9.1 pour fabriquer une solution d'ajout de 5 000 mg/l dans l'hexane.

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

Diluer l'étalon préparé en 6.9.1 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 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.

NOTE – Pour chaque série d'extraction, préparer un blanc de méthode en utilisant de l'hexane ainsi qu'un échantillon fortifié à partir de 5 g de sol et enrichi de 160 µl de la solution d'ajout de diesel altéré 2^e source de 5 000 mg/l (cf. 6.9.2). Si le sol utilisé pour l'ajout n'a pas été caractérisé auparavant, s'assurer que celui-ci n'est pas contaminé en C₁₀-C₅₀ en effectuant un blanc du sol à partir de 5 g. Traiter ces solutions comme les échantillons.

7.1. PRÉPARATION

- Homogénéiser tout l'échantillon à l'aide d'une spatule ou d'une cuillère. Éliminer le matériel grossier (roche, bois, etc.).
- Tamiser les sédiments et si nécessaire les sols avec un tamis de 2 mm.
- Avant de procéder à l'analyse, déterminer le pourcentage d'humidité de chacun des échantillons de la façon suivante :
 - prélever 10 à 15 g de l'échantillon. Noter le poids du contenant et le poids humide et assécher au four à environ 105 °C pendant environ 24 heures. Noter le poids sec de l'échantillon et calculer le pourcentage d'humidité.

7.2. EXTRACTION

- Peser l'équivalent de 5 g en poids sec d'échantillon dans une bouteille de 40 ou 100 ml en verre.

- Assécher l'échantillon avec du sulfate de sodium anhydre (cf. 6.4) à l'aide d'une spatule. La quantité de sulfate de sodium anhydre employée dépend du pourcentage d'humidité de chacun des échantillons.
- Ajouter 20 ml d'hexane (cf. 6.1) (ou plus si l'échantillon n'est pas recouvert par le solvant).
- Ajouter 1,5 g de silice. Installer un papier d'aluminium sur la bouteille et visser fermement.
- Extraire pendant 10 minutes au bain à ultrasons. Agiter la bouteille et laisser décanter.
- Récupérer le surnageant et transférer dans des tubes de 15 ml étalonnés à 4 ml.
- Ajouter 10 ml (ou plus si nécessaire) d'hexane (cf. 6.1) à l'échantillon.
- Extraire pendant 30 minutes avec l'agitateur de type Eberbach (horizontal).
- Agiter la bouteille et laisser décanter. Récupérer le surnageant et transférer dans des tubes de 15 ml.
- Évaporer le contenu des tubes et combiner dans un seul tube sous jet d'argon et dans un bain-marie à environ 30 °C.
- Jauger à 4 ml avec de l'hexane.
- Si nécessaire, purifier l'extrait en ajoutant environ 200 mg de silice (cf. 6.5) ou sur colonne de silice (500 mg) rincée à l'hexane.
- Recueillir le surnageant et transférer dans un vial

7.3. DOSAGE

- Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

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

Programmation de température :

Four :

Température initiale :	35 °C
Temps d'équilibre :	2 minutes
Programmation de température :	30 °C/min

Température finale : 300 °C
Temps final : 10 minutes

Injecteur :

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

- Injecter de l'hexane (cf. 6.1) 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. 6.7) afin de déterminer la fenêtre d'intégration.
- Injecter les solutions étalons (20 à 1 000 mg/l) (cf. 6.8) 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 finit 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/kg 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/kg);
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 (l);

D : poids d'échantillon (kg);
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 (hexane)	Lorsque le blanc de méthode présente une concentration > 12 mg/kg sans excéder 120 mg/kg, 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 $\pm 25 \%$.
Matériaux de référence	Le résultat doit être à l'intérieur de l'intervalle : valeur attendue $\pm 30 \%$.
Coefficient de la corrélation de la courbe d'étalonnage	$r \geq 0,995$.

10. BIBLIOGRAPHIE

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.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-chimie, Ministère de l'Environnement du Québec, DR-12-SCA-01, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Dosage des hydrocarbures pétroliers C₁₀-C₅₀, MA. 400 – HYD 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC, Problématique des sols et des eaux souterraines 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 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; 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).