

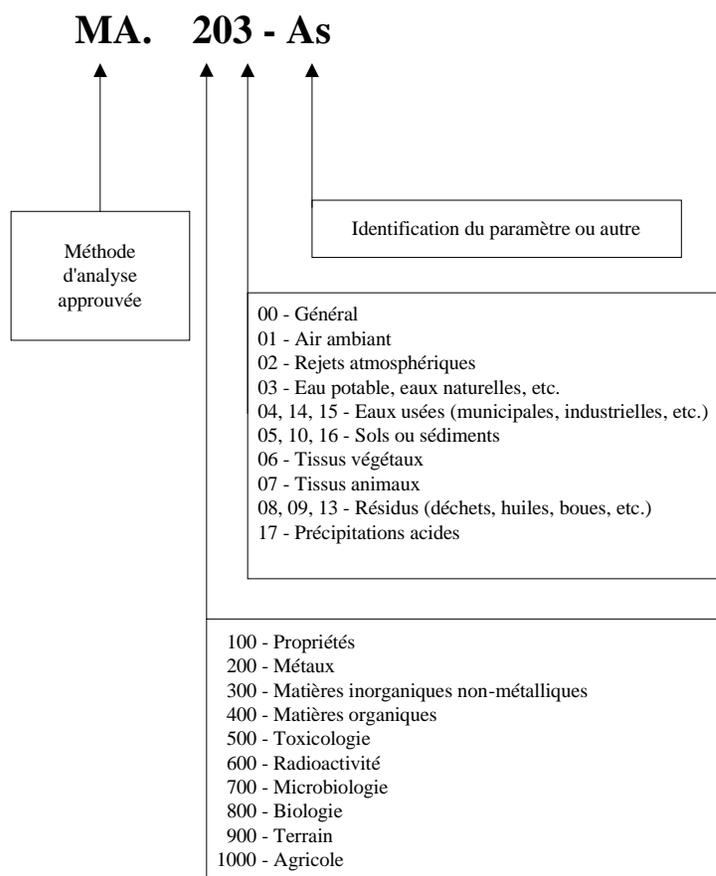
# Méthode d'analyse



## MA. 400 – HYD. 1.1

Détermination des hydrocarbures pétroliers (C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>) :  
dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée  
à un détecteur à ionisation de flamme

## Comment fonctionne la codification?



**Note** – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

### Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.  
*Détermination des hydrocarbures pétroliers (C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>) : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme*, MA. 400 – HYD. 1.1, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, et Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2016, 17 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec  
2700, rue Einstein, bureau E.2.220  
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301  
Télécopieur : 418 528-1091  
Courriel : ceaeq@mddelcc.gouv.qc.ca

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	6
3.1. Interférences	6
3.2. Limite de détection méthodologique	6
3.3. Limite de quantification méthodologique	6
4. CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Préparation du matériel	9
7.2. Extraction des hydrocarbures	9
7.3. Dosage	14
8. CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	16
8.1. Calculs	16
8.2. Expression des résultats	16
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	17
10. BIBLIOGRAPHIE	17



## INTRODUCTION

Les hydrocarbures d'origine pétrolière 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 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 que les mercaptans, les alcools, les phénols, les indoles et les pyrroles, les produits pétroliers sont constitués majoritairement d'hydrocarbures non polaires. Généralement, ils sont 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. Les composés observés après la dégradation correspondent alors aux fractions les plus persistantes du mélange original.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique au dosage des hydrocarbures pétroliers (C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>) dans les matières liquides aqueuses, les matières solides et les matières liquides organiques, incluant les matières dangereuses.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 20 et 2 500 µg/ml d'hydrocarbures.

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les échantillons de matières liquides aqueuses sont extraits avec de l'hexane à l'aide d'un agitateur mécanique. Les échantillons de matières solides sont d'abord séchés avec de l'acétone, puis extraits avec de l'hexane à l'aide d'un système d'extraction de type « mélangeur à peinture ». Quant aux matières liquides organiques, elles sont directement diluées dans l'hexane.

Par la suite, du gel de silice est ajouté à l'extrait pour adsorber les substances polaires, puis l'hexane 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 des étalons ayant servi à établir la courbe d'étalonnage dans les mêmes conditions de dosage.

### **3. FIABILITÉ**

#### **3.1. INTERFÉRENCES**

Tous les composés autres que les hydrocarbures pétroliers, qui sont solubles dans l'hexane et qui répondent au détecteur à ionisation de flamme, peuvent entraîner une surestimation de la concentration des hydrocarbures pétroliers.

Les terreaux fabriqués à partir de certains composts peuvent contenir entre autres des hydrocarbures qui ne sont pas d'origine pétrolière mais qui peuvent interférer dans la région chromatographique C<sub>10</sub>-C<sub>50</sub>. De même, des sols riches en composés organiques naturels peuvent poser le même type de problème lors de l'évaluation de ce paramètre. Il est alors préférable d'utiliser une purification plus exhaustive de ces échantillons pour limiter l'apport de tels composés dans le résultat final, tel que mentionné à la section 7.2.3.1. En complément, une caractérisation plus fine de l'échantillon (identification des produits pétroliers, HAP alkylés, composés organiques volatils ou tout autre marqueur) peut être effectuée pour confirmer la présence de composés d'origine pétrolière.

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

#### **3.2. LIMITE DE DÉTECTION MÉTHODOLOGIQUE**

La limite de détection méthodologique (LDM) est de l'ordre de 0,1 mg/l pour une matière liquide aqueuse, et 30 mg/kg pour une matière solide.

#### **3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION MÉTHODOLOGIQUE**

La limite de quantification méthodologique (LQM) est de l'ordre de 0,3 mg/l pour une matière liquide aqueuse, et 90 mg/kg pour une matière solide.

### **4. CONSERVATION**

Prélever les quantités requises et préserver selon les guides d'échantillonnage qui s'appliquent en fonction de la nature de l'échantillon.

À titre d'exemple, les échantillons d'eaux usées (effluents) peuvent être conservés 28 jours à 4 °C. Les échantillons de sols peuvent être conservés indéfiniment à - 20 °C ou 14 jours à 4 °C. Les autres échantillons solides et les matières liquides organiques peuvent être conservés 6 mois à 4 °C.

### **5. APPAREILLAGE**

5.1. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,01 g

5.2. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,0001 g

- 5.3. Agitateur rotatif, à environ 54 rotations à la minute (Rollacell)
- 5.4. Agitateur à culbutage, à environ 100 rotations à la minute (Reax)
- 5.5. Système d'extraction de type « mélangeur à peinture »
- 5.6. Système d'évaporation sous jet d'azote avec aiguilles (N-Evap)
- 5.7. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un injecteur automatique « on column », couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)
- 5.8. Colonne chromatographique capillaire de type DB-1 ou l'équivalent dont les dimensions sont de 15 m x 0,53 mm Di x 0,15  $\mu$ m
- 5.9. Logiciel d'acquisition et de traitement des données
- 5.10. Bouteille claire de 40 ml en verre de borosilicate avec septum de silicone TFE 22 mm et bouchon approprié
- 5.11. Bouteille à centrifugation de 250 ml ou bouteille en verre à large goulot de 250 ml avec couvercle en téflon
- 5.12. Fioles jaugées de classe A de 50 ml et de 100 ml
- 5.13. Pipettes volumétriques de classe A de 5, 10, 20 et 50 ml
- 5.14. Pipettes automatiques à volumes variables
- 5.15. Seringues à capacité de 500  $\mu$ l et de 1 000  $\mu$ l
- 5.16. Cylindre gradué de 1 000 ml (tol.  $\pm$  5,0 ml)
- 5.17. Tubes jetables de 15 ml avec bouchons en téflon
- 5.18. Ampoules à décantation de 1 l
- 5.19. Colonnnette de verre pour sulfate de sodium
- 5.20. Filtre Whatman 41
- 5.21. Laine de verre
- 5.22. Agitateur de type « vortex »
- 5.23. Pipettes en verre jetables de 10 ml
- 5.24. Centrifugeuse

**NOTE - Lorsqu'une vitesse de rotation est prescrite, une vérification visuelle approximative est faite au début de l'utilisation de l'appareil concerné.**

## 5.25. Étuve

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité « pesticide » ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs est de l'eau déminéralisée, traitée sur charbon activé et filtrée sur une membrane de 5 µm.

6.1. Acide sulfurique (CAS n° 7664-93-9), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

6.2. Solution d'acide sulfurique 50 % (V/V)

Diluer avec précaution l'acide sulfurique dans des proportions 1:1 (V/V) avec de l'eau et laisser refroidir.

6.3. Sulfate de sodium anhydre 12-60 mesh (CAS n° 7757-82-6), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Traiter le sulfate de sodium en le chauffant à 650 °C pendant au moins 8 heures pour en éliminer l'eau résiduelle et les impuretés d'origine organique.

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

Traiter le gel de silice en le chauffant à environ 130 °C pendant au moins 16 heures pour en éliminer l'eau résiduelle. Le gel de silice ainsi traité se conserve un mois au dessiccateur.

6.5. Hexane (CAS n° 110-54-3)

6.6. Acétone (CAS n° 67-64-1)

6.7. Dichlorométhane (DCM) (CAS n° 75-09-2)

6.8. n-Décane (CAS n° 124-18-5), n-C<sub>10</sub>

6.9. n-Pentacontane (CAS n° 6596-40-3), n-C<sub>50</sub>

6.10. Solution fenêtre (qualitative) pour déterminer la plage d'intégration (n-C<sub>10</sub> à n-C<sub>50</sub>)

**NOTE – Cette solution sert à baliser les bornes d'intégration de la plage C<sub>10</sub>-C<sub>50</sub>.**

Dans un premier temps, diluer environ précisément 15 mg de n-décane dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec de l'hexane. Puis, dans une autre fiole jaugée de 100 ml, dissoudre environ précisément 1,5 mg de n-pentacontane dans environ 70 ml d'hexane. Immerger la fiole dans un bécher d'eau chaude placé dans un bain à ultrasons pendant 20 minutes. À l'aide d'une pipette volumétrique, ajouter précisément 10 ml de la

solution de n-décane. Laisser revenir à température ambiante et compléter à 100 ml avec de l'hexane. Conserver à la température ambiante.

6.11. Solution étalon de diesel altéré à 50 % à 5 000 µg/ml (« Diesel fuel no. 2 ») de la compagnie Restek

6.12. Solutions pour courbe d'étalonnage

À partir de la solution étalon de diesel altéré à 50 % à 5 000 µg/ml, préparer une série de solutions étalons dans l'hexane. Les concentrations visées sont de 20, 50, 100, 1 000 et 2 500 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 chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour 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, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc.) doit préalablement être décontaminé avec les solvants appropriés.

### 7.2. EXTRACTION DES HYDROCARBURES

#### 7.2.1. Matières liquides aqueuses

**NOTE – Lorsqu'un échantillon aqueux contient des particules (plus de 1 cm dans le fond du contenant), se référer à la section 7.2.2.**

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et les laisser reposer à la température ambiante environ 30 minutes.
- Acidifier l'échantillon à pH ≤ 2 à l'aide d'une solution d'acide sulfurique 50 % s'il y a lieu.
- Homogénéiser et prélever un volume d'environ 800 ml d'échantillon dans une bouteille d'extraction en verre à goulot étroit muni d'un bouchon de téflon.

**NOTE – Le volume précis est mesuré et noté après l'extraction et la séparation des phases.**

- Si possible, rincer la bouteille d'échantillonnage avec environ 50 ml d'hexane et transvider le solvant dans la bouteille d'extraction.

- Agiter manuellement la bouteille d'extraction pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot de la bouteille est propre et sec.
- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif et laisser tourner pendant une nuit.
- Transférer l'échantillon dans une ampoule à décantation de 1 litre. Laisser les phases se séparer.
- Recueillir la phase aqueuse (phase inférieure) dans la bouteille d'extraction et faire passer la phase organique (phase supérieure) sur une colonnette de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, puis la recueillir dans une fiole jaugée de 100 ml. La colonnette de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est préparée en insérant un morceau de laine de verre afin de retenir les 3 à 5 cm de sulfate de sodium.
- Ajouter environ 30 ml d'hexane à la phase aqueuse.
- Agiter manuellement la bouteille d'extraction pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot de la bouteille est propre et sec.
- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif et laisser tourner pendant au moins une heure.
- Répéter les étapes de séparation et de récupération des phases.

**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.**

- À l'aide d'un cylindre gradué de 1 000 ml, mesurer précisément à 5 ml près le volume de phase aqueuse qui a été extrait. Noter le volume.
- Rincer l'ampoule et la colonnette avec l'hexane, puis compléter la fiole jaugée à 100 ml avec de l'hexane. Homogénéiser.
- Prélever environ 10 ml de la fiole jaugée de 100 ml et transférer ce volume dans un **flacon de 20 ml** muni d'un bouchon de téflon.
- Ajouter à ce tube environ 0,75 g de gel de silice pour en éliminer les substances polaires.
- Brasser les tubes au moins 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.
- Laisser déposer le gel de silice. Prélever l'hexane avec une pipette Pasteur et transférer dans un microflacon (vial).
- Si le résultat du dosage est inférieur à la LQM calculée avec cette procédure, l'extrait doit être concentré par 20 en utilisant un système d'évaporation sous jet d'azote, à température ambiante. Cette concentration permet alors d'atteindre toutes les exigences réglementaires.

**NOTE – Le blanc est soumis à la même concentration que les échantillons.**

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

#### 7.2.2. Échantillons de matières liquides aqueuses contenant des particules

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et les laisser reposer à température ambiante environ 30 minutes.
- Acidifier l'échantillon à  $\text{pH} \leq 2$  à l'aide d'une solution d'acide sulfurique 50 % s'il y a lieu.
- Homogénéiser et filtrer un volume d'environ 800 ml d'échantillon sur un filtre Whatman 41.
- Transvider le filtrat dans une bouteille d'extraction en verre à goulot étroit muni d'un bouchon de téflon.

**NOTE – Le volume précis est mesuré et noté après les extractions et les séparations des phases.**

##### 7.2.2.1 Traitement du filtre

- Transférer le filtre dans une bouteille à centrifugation **ou une bouteille en verre de 250 ml avec bouchon en téflon.**
- Ajouter 10 ml d'acétone avec une pipette automatique et agiter à l'aide d'un agitateur « vortex ».
- À l'aide d'une pipette automatique, ajouter précisément 10 ml d'hexane et agiter avec l'agitateur « vortex ».
- Installer sur le mélangeur à peinture pour 30 minutes.
- Ajouter 50 ml d'eau, agiter à l'aide de l'agitateur « vortex » puis centrifuger à environ 1600 tr/min pour 2 minutes.
- Prendre une aliquote de 2 ml de la phase supérieure d'hexane et la transférer dans un tube de 15 ml avec bouchon de téflon contenant 0,15 g de gel de silice.
- Brasser les tubes au moins 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 0,15 g de gel de silice.
- Laisser déposer le gel de silice. Prélever le surnageant avec une pipette Pasteur et le transférer dans un microflacon (vial).
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

### 7.2.2.2 Traitement du filtrat

- Traiter le filtrat comme un échantillon liquide tel que décrit à la section 7.2.1.

### 7.2.2.3 Combinaison des résultats du filtre et du filtrat

- À la suite du dosage des deux extraits séparés, additionner la valeur en total recueilli sur le filtre à la valeur obtenue du filtrat pour obtenir un résultat final en mg/l.

### 7.2.3. Échantillons de matières solides

- Homogénéiser l'échantillon et prélever environ précisément 5,00 g d'échantillon (balance avec une précision de  $\pm 0,01$  g) dans un **flacon** de 40 ml. Éviter les particules supérieures à 5 mm. Noter le poids.
- Ajouter 5 ml d'acétone avec une pipette automatique et agiter à l'aide d'un agitateur « vortex » jusqu'à l'obtention d'une bonne dispersion de l'échantillon.
- À l'aide d'une pipette automatique, ajouter précisément 5 ml d'hexane et agiter avec l'agitateur « vortex ».
- Installer sur le mélangeur à peinture pour 30 minutes.
- Ajouter 25 ml d'eau, agiter à l'aide de l'agitateur « vortex » puis centrifuger à environ 1600 tr/min pour 2 minutes.
- Prendre une aliquote de 2 ml de la phase supérieure d'hexane et la transférer dans un tube de 15 ml avec bouchon de téflon contenant 0,15 g de gel de silice.
- Brassier les tubes au moins 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 0,15 g de gel de silice.
- Laisser déposer le gel de silice. Prélever le surnageant avec une pipette Pasteur et le transférer dans un microflacon (vial).
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3 ou procéder à une purification sur colonne de gel de silice dans le cas où l'échantillon semble fortement chargé en matière organique ou que toute autre information indique qu'une contamination en hydrocarbures d'origine non pétrolière est suspectée (7.2.3.1).

#### 7.2.3.1 Purification sur colonne de gel de silice

- À une pipette en verre jetable de 10 ml, insérer un morceau de laine de verre pour retenir le gel de silice.
- Dans un bécher, peser 3 g de gel de silice et ajouter juste assez de DCM pour le mouiller.

- Verser le contenu du bécher dans la colonnette à l'aide d'un entonnoir.
- Transférer le reste du gel de silice en rinçant avec un peu de DCM et ajouter l'équivalent d'environ 1 ml de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en tête de colonne.
- Conditionner la colonnette avec un premier 4 ml de DCM et ensuite avec 3 x 6 ml d'hexane.
- Insérer un ballon pour évaporateur rotatif sous la colonne.
- Transférer 1 ml de la phase d'hexane extraite à la section 7.2.3 sur la colonne de gel de silice.
- Éluer les hydrocarbures avec 12 ml d'hexane et par la suite avec 12 ml de DCM.
- Évaporer l'extrait à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide jusqu'à un volume d'environ 2 ml.
- Transférer quantitativement l'extrait avec de petites portions d'hexane dans un tube conique jaugé à 1 ml.
- Concentrer l'extrait sous un jet d'azote jusqu'au trait de jauge de 1 ml.
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

#### 7.2.4. Matières liquides organiques

- Dans un tube de 15 ml muni d'un bouchon en téflon préalablement jaugé à 10 ml, peser 1g d'échantillon, compléter au trait de jauge avec de l'hexane et bien agiter. Cette solution est à 0,1 g/ml en matières liquides organiques.
- Diluer de 100x une aliquote de la solution à 0,1 g/ml avec de l'hexane. La concentration finale de cette solution est à 0,001 g/ml.
- Si nécessaire (présence de gouttelettes d'eau), filtrer sur colonnette de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre.
- Dans un tube de 15 ml muni d'un bouchon de téflon, traiter 5 ml de la solution diluée 100x avec 0,25 g de gel de silice.
- Brasser les tubes au moins 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 0,25 g de gel de silice.
- Laisser déposer le gel de silice. Prélever aussitôt le surnageant avec une pipette Pasteur et le transférer dans un microflacon (vial).

- Si le résultat du dosage ne satisfait pas aux exigences réglementaires, reprendre le dosage en diluant de 20x la solution préparée à 0,1 g/ml en matières liquides organiques. La concentration finale de cette nouvelle solution est de 0,005 g/ml.
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

### 7.3. DOSAGE

#### 7.3.1. Conditions instrumentales

<b>Injecteur :</b>	« On column », sans chauffage
<b>Colonne :</b>	DB-1 (ou l'équivalent) d'une longueur de 15 m × 0,53 mm Di avec une phase stationnaire de 0,15 µm Gaz vecteur : Hélium Débit visé : 5,0 ml/min (visé 37 cm/s)
<b>Programmation du four :</b>	Température initiale : 40 °C durant 0,25 minute Paliers de programmation 1 <sup>er</sup> palier : Taux : 30 °C/min Final : 300 °C 2 <sup>e</sup> palier : Taux : 10 °C/min Final : 340 °C/min durant 7 minutes
<b>Détecteur FID :</b>	Température du détecteur : 360 °C
<b>Volume d'injection :</b>	1 µl

**Note – Les conditions instrumentales peuvent varier selon l'équipement utilisé. Les objectifs à atteindre sont 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 solvant et que le temps final de la programmation soit au minimum 2 minutes après la fin du n-C<sub>50</sub>.**

#### 7.3.2. Compensation du détecteur et ajustement des bornes d'intégration (C<sub>10</sub> et C<sub>50</sub>)

Lorsque la ligne de base du GC-FID ne permet plus une intégration adéquate (ex. étalon ou blanc de méthode), refaire une compensation sur l'appareil en effectuant une course chromatographique sans injecter de solvant (« run à blanc »). Utiliser le mode de compensation de signal (*signal compensation*) lors des injections subséquentes. L'hexane injecté en début de journée permet rapidement de déterminer si une nouvelle compensation est nécessaire.

Lors de changements majeurs des conditions instrumentales, injecter la solution fenêtre pour ajuster la plage d'intégration (n-C<sub>10</sub> à n-C<sub>50</sub>).

#### 7.3.3. Étalonnage de départ ou lors de changements majeurs

Injecter d'abord les solutions étalons de 20, 50, 100, 1 000 et 2 500 µg/ml pour obtenir une courbe d'étalonnage des hydrocarbures sur GC-FID.

Les courbes de régression linéaire sont faites lors de l'implantation de la méthode d'analyse, lors de tout changement chromatographique de nature à changer ces courbes d'étalonnage ou lorsque les étalons de vérification ne répondent plus aux critères d'acceptabilité.

La courbe est considérée comme acceptable si le coefficient de détermination est  $\geq 0,990$  (coefficient de corrélation  $\geq 0,995$ ).

À noter que les points doivent être le plus près possible de la droite de régression et qu'un minimum de trois points est nécessaire pour réaliser l'étalonnage.

Un facteur de réponse moyen, avec un minimum de trois points, peut être utilisé au lieu de la régression linéaire à condition que l'écart type soit de 20 % et moins.

#### 7.3.4. Vérification des étalons en inconnu et dosage

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

- 1- Solvant des étalons
- 2- Étalon de bas niveau (1 ou 2)
- 3- Étalon de niveau 3
- 4- Blanc de méthode
- 5- Élément de contrôle de la qualité (matériau de référence, duplicata, répliquat, etc.)
- 6- Extraits des échantillons (maximum 10 en incluant le blanc et les éléments de contrôle de la qualité)
- 7- Étalon (autre niveau que ceux précédemment utilisés)
- 8- Extraits des échantillons (maximum 10)
- 9- Étalon de niveau 5
- 10- Étalon de niveau 1
- 11- Fin de séquence : étalons restants ou MR si tous les étalons ont été injectés au moins une fois

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.

Les solutions étalons sont dosées en inconnu lors de chaque séquence de dosage. La courbe d'étalonnage est refaite lorsqu'un étalon de vérification génère une valeur dont l'écart dépasse les critères d'acceptabilité.

Dans le cas où l'étalon de niveau « x » qui suit une série d'injections (10) n'est pas acceptable, la courbe d'étalonnage est à refaire à l'aide des étalons de différents niveaux répartis à travers la séquence et sert à doser la série de 10 injections qui précède le niveau « x » invalidé.

## 8. CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

### 8.1. CALCULS

Lorsque le logiciel de calcul utilise la régression linéaire, l'équation utilisée est la suivante :

$$Y = mX + b$$

où

- Y : réponse du détecteur pour l'analyte\*;
- m : pente de la droite de régression;
- X : concentration de l'analyte;
- b : ordonnée à l'origine.

\* L'unité de la réponse est : « *count* » (réponse du détecteur/unité de surface)

Le logiciel génère la courbe d'étalonnage, qui est la réponse obtenue pour chacune des solutions étalons en fonction de leur concentration.

### 8.2. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont exprimés en mg/l ou en mg/kg d'hydrocarbures pétroliers (C<sub>10</sub> à C<sub>50</sub>), selon la nature de l'échantillon, 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 (mg/l 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);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : volume ou poids de l'échantillon analysé (ml ou g);
- F : facteur de dilution ou de concentration de la solution dosée.

Pour les matières solides requérant un résultat sur base sèche, les résultats sont exprimés en mg/kg de matière sèche en tenant compte du pourcentage d'humidité déterminé sur une aliquote de l'échantillon.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Courbe d'étalonnage	$R2 \geq 0,990$
Blanc de méthode	$\leq LQM$ (sinon il est soustrait)
Étalons de contrôle	$\pm 20 \%$
Matériaux de référence	Chartes de contrôle ( $\pm 3 \sigma$ )
Duplicata	$\pm 30 \%$ si les résultats sont supérieurs à $10 \times LDM$

## 10. BIBLIOGRAPHIE

NOTE - Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01. [[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01\\_lignes\\_dir\\_chimie.pdf](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf)]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC. [[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC\\_protocole\\_val\\_chimie.pdf](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf)]

LE CONSEIL CANADIEN DES MINISTRES DE L'ENVIRONNEMENT. *Méthode de référence pour le standard pancanadien relatif aux hydrocarbures pétroliers dans le sol – méthode du 1er volet*, 2001.

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 2-551-18.001-5, 1998.

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.