

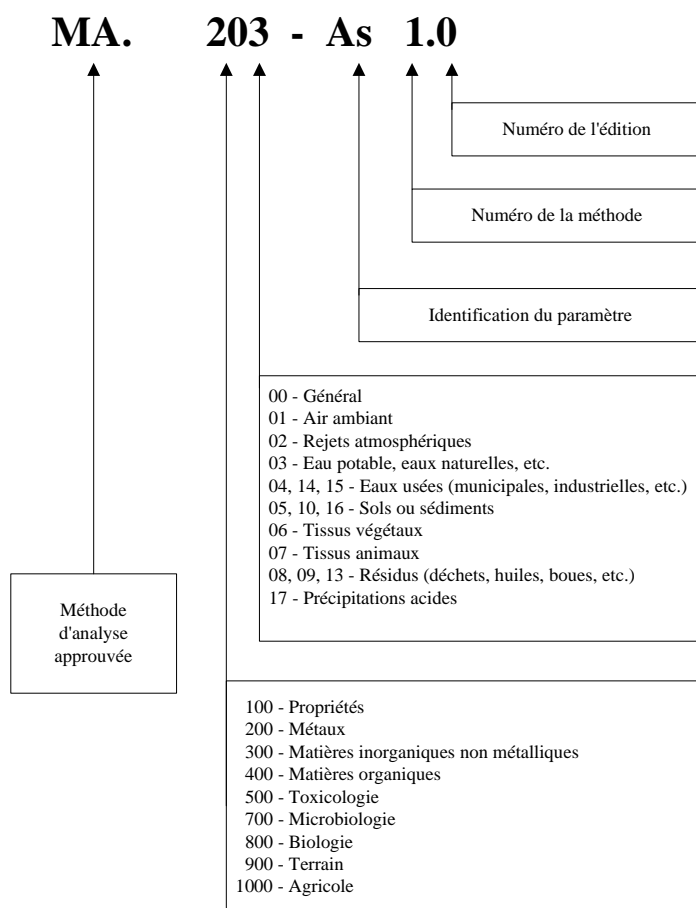
# Méthode d'analyse



## MA. 408-IdePet 1.0

Identification des produits pétroliers

## Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

**CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.**  
*Identification des produits pétroliers. MA. 408 – IdePet 1.0, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 11 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@mddefp.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2013

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCES	6
4. CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	7
7.1. Extraction des produits pétroliers	7
7.2. Vérification de l'appareil	9
8. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS	9
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	9
10. BIBLIOGRAPHIE	10
ANNEXE 1	11



## **INTRODUCTION**

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 à 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, les pyrroles, etc., ils sont néanmoins constitués majoritairement d'hydrocarbures non polaires.

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

Lorsque rejetés dans l'environnement, les constituants des produits pétroliers sont altérés par des mécanismes de biodégradation, d'évaporation, de lixiviation, etc., et présentent des profils chromatographiques parfois différents de ceux des étalons frais.

Les hydrocarbures pétroliers 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 (naphthène), aromatiques ou oléfiniques (contenant un ou plusieurs liens doubles).

### **1. DOMAINE D'APPLICATION**

Cette méthode s'applique à la détermination des différents types de produits pétroliers présents dans les matières liquides aqueuses, dans les matières solides et dans les matières liquides organiques provenant de l'environnement.

### **2. PRINCIPE ET THÉORIE**

D'abord, les produits pétroliers sont extraits de l'échantillon à l'aide d'un solvant. 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).

Les matières liquides aqueuses sont extraites avec de l'hexane en procédant à une extraction liquide-liquide.

Les matières solides sont d'abord déshydratées avec du sulfate de magnésium anhydre, puis extraites avec de l'hexane à l'aide d'un bain à ultrasons.

Les matières liquides organiques sont quant à elles solubilisées avec de l'hexane.

### 3. INTERFÉRENCES

Tous composés, autre que les produits pétroliers solubles dans l'hexane et répondant au détecteur à ionisation de flamme, peuvent entraîner une interférence et causer des problèmes d'interprétation pour la correspondance avec des étalons de référence.

### 4. CONSERVATION

Prélever un litre d'échantillon aqueux acidifié à  $\text{pH} < 2$  dans un contenant en verre et conserver l'échantillon à environ  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pour les déchets liquides organiques et les solides, un contenant de 40 ml est suffisant. À titre d'exemple, les échantillons d'eaux usées (effluents) peuvent être conservés 28 jours à  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les échantillons de sols peuvent être conservés indéfiniment à  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou 14 jours à  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les autres échantillons solides et les matières liquides organiques peuvent être conservés 6 mois à  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 5. APPAREILLAGE

- 5.1. Agitateur rotatif (Rollacell)
- 5.2. Système d'évaporation sous jet d'azote avec aiguilles
- 5.3. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un injecteur « on column » afin d'éliminer l'effet de discrimination de masse. Le chromatographe est couplé à un détecteur à ionisation de flamme.
- 5.4. Balance dont la sensibilité est de 0,0001 g
- 5.5. Injecteur automatique
- 5.6. Colonne chromatographique capillaire de type DB-1MS (ou DB-5MS ou l'équivalent) d'une longueur de 30 m, d'un diamètre interne de 0,32 mm et dont la phase est d'une épaisseur de  $0,25\text{ }\mu\text{m}$  munie d'une précolonne désactivée ( $0,5\text{ m} \times 53\text{ mm}$  de diamètre interne)
- 5.7. Bain à ultrasons dont la puissance est d'environ 350 watts

**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 « pesticide grade » ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée est distillée, déminéralisée, traitée sur charbon activé et filtrée sur membrane de  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

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

6.2. Sulfate de magnésium, Mg SO<sub>4</sub> (CAS n° 7487-88-9)

Traiter le MgSO<sub>4</sub> en le chauffant à 650 °C pendant une nuit, laisser refroidir au dessiccateur, puis transférer dans un contenant en verre.

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

Traiter le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en le chauffant à 650 °C pendant une nuit, laisser refroidir au dessiccateur, puis transférer dans un contenant en verre.

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

Traiter le gel de silice en le chauffant à environ 110 °C pendant une nuit, laisser refroidir au dessiccateur à la température ambiante et conserver dans un contenant de verre.

6.5. Hexane, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (CAS n° 110-54-3)

6.6. Étalons de produits pétroliers disponibles commercialement :

Essences de diverses compagnies pétrolières

Dissolvants à peinture (« Varsol »)

Kérosènes

Diesels, huiles à chauffage

Huiles à moteur

Huiles lubrifiantes différentes

## 7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, ne sont pas suivies car cette analyse n'est que qualitative. Cependant, les blancs accompagnant toute série d'analyse sont traités de la même façon que les échantillons.

Il est à noter que si des analyses quantitatives pour les produits pétroliers sont aussi demandées pour un échantillon (dosage des hydrocarbures C<sub>10</sub>-C<sub>50</sub>), les procédures d'extraction suivies sont celles de la méthode MA. 400 – HYD 1.1.

### 7.1. EXTRACTION DES PRODUITS PÉTROLIERS

#### 7.1.1. Matières solides

- Homogénéiser et triturer l'échantillon à l'aide d'une spatule ou cuillère dans un contenant approprié.
- Dans une bouteille de 40 ml, peser environ 5 g d'échantillon.

- Ajouter environ 2,5 g de MgSO<sub>4</sub> anhydre préalablement traité.
- Triturer avec une tige de verre jusqu'à l'obtention d'une fine poudre.
- Ajouter 20 ml d'hexane et mettre au bain à ultrasons pendant 10 minutes en s'assurant que le niveau d'eau dans le bain soit égal ou supérieur au niveau d'hexane dans les bouteilles d'extraction.
- Ajouter environ 1,5 g de gel de silice directement dans la bouteille contenant l'extrait.
- Brassier 10 minutes à l'aide de l'agitateur à culbutage et laisser déposer. Lorsque le dépôt de gel de silice est très foncé, il peut être saturé si l'échantillon contient une grande quantité de matière polaire; il faut alors ajouter une autre portion de gel de silice et brassier de nouveau.
- Prélever le surnageant à l'aide d'une pipette Pasteur et introduire la quantité nécessaire dans un vial d'injection.
- Analyser par GC-FID.

#### 7.1.2. Matières liquides aqueuses

- Ajouter 50 ml d'hexane à l'échantillon, brassier manuellement pendant 1 minute et ouvrir le bouchon afin de faire baisser la pression. Brassier de nouveau pendant environ 1 minute. La bouteille peut aussi être placée sur l'agitateur rotatif. Il est à noter que le bouchon doit avoir un revêtement en téflon.
- Par la suite, transférer environ 10 ml de la phase organique et la faire passer sur une colonnette de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre. Recueillir dans un tube jetable de 15 ml.

**Note – S'il y a présence d'émulsion, la technique utilisée dépend beaucoup de la nature de l'échantillon; elle peut inclure la centrifugation, la filtration sur laine de verre, l'utilisation d'un bain à ultrasons, l'addition de sel, etc.**

- Ajouter environ 0,5 g de gel de silice afin d'éliminer les substances polaires.
- Brassier 1 minute et laisser déposer le gel de silice. Lorsque le dépôt de gel de silice est très foncé, il peut être saturé si l'échantillon contient une grande quantité de matière polaire; il faut alors ajouter une autre portion de gel de silice et brassier de nouveau.
- Prélever le surnageant à l'aide d'une pipette Pasteur et introduire la quantité nécessaire dans un vial d'injection.
- Analyser par GC-FID.

**Note – Lorsqu'un échantillon d'eau possède une couche d'huile suffisante pour pouvoir la prélever, l'échantillon peut alors être traité comme un liquide organique.**



### 7.1.3. Matières liquides organiques

- Prélever environ 0,01 g d'échantillon et ajouter 10 ml d'hexane. Brasser et ajouter 0,5 g de gel de silice.
- Brasser manuellement pendant 1 minute et laisser déposer. Si le dépôt de gel de silice est très foncé, il peut être saturé si l'échantillon contient une grande quantité de matière polaire; il faut alors ajouter une autre portion de gel de silice et brasser de nouveau.
- Prélever le surnageant à l'aide d'une pipette Pasteur et introduire la quantité nécessaire dans un vial d'injection.
- Analyser par GC-FID.

### 7.2. VÉRIFICATION DE L'APPAREIL

- Les conditions chromatographiques sont décrites dans l'annexe 1.
- D'abord, une compensation est effectuée. Ceci permet de ramener la ligne de base au plus bas niveau pour une meilleure interprétation des chromatogrammes subséquents.
- Par la suite, de l'hexane est injecté afin de vérifier s'il y a contamination.
- Afin de s'assurer de la constance des réponses chromatographiques, l'étalon d'essence ordinaire sans plomb est injecté et les réponses pour les pics principaux sont comparées à celles obtenues antérieurement. La compilation de ces résultats se fait dans le carnet de suivi.

## 8. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Il s'agit de comparer le patron chromatographique de l'échantillon à celui des étalons de référence des produits pétroliers injectés sur le même type de colonne et dans les mêmes conditions. Si c'est possible, on peut déterminer à quelles grandes familles de produits pétroliers correspond un échantillon et en plus, pour certains produits pétroliers, évaluer l'ordre de grandeur du degré d'altération des produits présents dans l'échantillon.

Si des changements importants sont effectués au système d'analyse, les étalons de référence doivent être réinjectés.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Le chromatogramme du blanc de la méthode doit être comparé avec celui de l'échantillon et soustrait si nécessaire.

## 10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [[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, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [[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)]

RESTEK CORPORATION, *Guide for the analysis of petroleum hydrocabons in soil and water*, 1994.

## ANNEXE 1

### Conditions chromatographiques

Température initiale	: 55 °C
Temps initial	: 0,5 minute
Palier de programmation	: Rampe 1 : 5°C / min jusqu'à 85°C pendant 0 minute Rampe 2 : 25°C / min jusqu'à 300°C pendant 16 minutes
Température du détecteur	: 320 °C
Mode d'injection	: « on column »
Volume d'injection	: 1 µl

### Ajustement des gaz

<u>Gaz</u>	<u>Bonbonne</u>	<u>GC</u>	<u>Détecteur</u>
He	80 lb/po <sup>2</sup>	20 lb/po <sup>2</sup>	3 ml/min
N2	60 lb/po <sup>2</sup>	30 lb/po <sup>2</sup>	36 ml/min
Air	70 lb/po <sup>2</sup>	45 lb/po <sup>2</sup>	410 ml/min
H2	80 lb/po <sup>2</sup>	22 lb/po <sup>2</sup>	37 ml/min

### Compensation du GC

- Initialiser la méthode d'analyse des échantillons.
- Peser sur le GC la touche « COL 1 COMP ».
- Peser sur la touche « ENTER ».
- L'appareil effectue alors la méthode en vigueur à blanc.

### Séquence

À la fin de toutes les séquences d'analyses, injecter un vial de dichlorométhane avec la méthode « GCNUIT » afin de décontaminer le système d'analyse après la série d'injections.