

E-III-4V2 – DÉTERMINATION DE L'INDICE HYDROCARBURE C₅-C₁₁ ET FRACTIONNEMENT AROMATIQUE/ALIPHATIQUE, PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

1. Objet

La présente méthode de référence spécifie une procédure pour la détermination quantitative de l'indice hydrocarbure volatil C₅-C₁₁ dans les eaux, par chromatographie en phase gazeuse (GC) avec espace de tête statique (HS), couplée à un spectromètre de masse (MS). Elle spécifie également la méthode pour le fractionnement des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques volatils.

2. Domaine d'application

La méthode est applicable à tous types d'eaux.

Dans les conditions spécifiées, la limite de quantification est de 50 µg/l.

La limite de détermination dépend du matériel utilisé, de la dilution éventuelle de l'échantillon avant analyse ainsi que de la maîtrise de la contamination des blancs.

3. Définitions et abréviations

GC-MS : Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.

HS : Espace de tête statique

Indice hydrocarbure volatil : Somme des concentrations des composés dont les temps de rétention, en chromatographie gazeuse, sont compris entre ceux du n-pentane (C₅) et du n-undécane (C₁₁).

Rapport C₅/C₁₁ : Rapport entre l'aire du pic du n-pentane et l'aire du pic du n-undécane.

Equivalent carbone (EC) : Le nombre d'équivalent carbone est défini comme le nombre relié au point d'ébullition d'un constituant, normalisé sur le point d'ébullition des n- alcanes et par conséquent sur leur temps de rétention sur une colonne apolaire en chromatographie gazeuse isotherme.

4. Principe

Ajout d'une quantité connue d'une solution méthanolique de bornage à une prise d'essai représentative de l'échantillon. Analyse par espace de tête statique et chromatographie gazeuse sur colonne capillaire, couplée à un spectromètre de masse. La mesure se fait en mode fullscan. La quantification des composés est réalisée par comparaison de l'aire du profil chromatographique (TIC), normalisée par la somme des aires des composés de bornage, avec la somme des aires des pics chromatographiques d'étalons externes, normalisée par la somme des aires des composés de bornage.

Remarque : Un détecteur FID peut également convenir. Cependant, dans une optique de détermination quantitative séparée des fractions aliphatiques et aromatiques, le spectromètre de masse est la solution



préconisée.

Le fractionnement consiste en un retraitement du signal obtenu par le spectromètre de masse, en sélectionnant les ions spécifiques des hydrocarbures aliphatiques d'une part, et des hydrocarbures aromatiques d'autre part.

5. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Les échantillons sont prélevés en double et sans espace de tête dans des flacons EPA de 40 ml munis d'un bouchon couronne garni d'un septum silicone/téflon. Ils sont conservés au frais (à 4 ± 2 °C) à l'abri de la lumière maximum 2 jours.

Si la présence de composés résiduels de désinfectant est suspectée, ajouter lors de l'échantillonnage, quelques cristaux de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7.6) ou 0.1 ml d'une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 10% (m/m) par portion de 125 ml d'échantillon.

6. Appareillages et matériels utilisés

- Petit matériel de laboratoire
- Pipettes automatiques
- Flaconnages en verre de type EPA 40 ml, bouchons couronnes PE et septa silicone-teflon
- Balance analytique de précision 1mg
- Seringues
- Flaconnages en verre de type 'Headspace' de 20ml à bouchons couronnes en acier et septa silicone-teflon
- Four équipé d'un thermostat
- Système automatisé pour l'espace de tête statique, pouvant maintenir une température constante (entre 50° C et 80 °C).
- Chromatographe en phase gazeuse
- Colonne de chromatographie capillaire en silice fondue, phase non polaire à semi-polaire (par exemple 6 % cyanopropyl phényl / 94 % diméthyl polysiloxane) avec une épaisseur de film supérieure à 1 µm, et une longueur d'au moins 30 m
- Spectromètre de masse capable de balayer la gamme de masse d'intérêt (35-265 uma), énergie des électrons d'impact à -70 eV
- Station informatisée d'acquisition et traitement du signal chromatographique

7. Réactifs utilisés

7.1. méthanol (CH_3OH)

La qualité utilisée doit être telle que le critère du blanc (9.2) soit atteint.

7.2. Substances étalons de haute qualité

n-hexane (C_6H_{14})

2,2,4-triméthylpentane (C_8H_{18}) (encore appelé iso-octane ou i-octane)

toluène (C_7H_8)

1,2,4-triméthylbenzène (C_9H_{12})

n-décane ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)

n-pentane (C_5H_{12})

n-undécane ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}$)

7.3. eau ultrapure

7.4. Hélium He 6.0



7.5. NaCl pour analyse

7.6. Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pour analyse

8. Préparation des réactifs

8.1. Préparation des solutions d'étalonnage

8.1.1. Solution mère d'étalons à 5g/l dans le méthanol

Diluer dans 10 ml de méthanol (7.1) en contrôlant précisément par pesée, les constituants (7.2) suivants :

13,8 µl de n-décane

11,4 µl de 1,2,4-triméthylbenzène

11,5 µl de toluène

14,5 µl de i-octane

15,1 µl de n-hexane

La concentration individuelle finale des constituants est d'environ 1 g/l.

Cette solution est conservée à -18 °C, dans l'obscurité. Elle reste stable 6 mois.

8.1.2. Solution fille d'étalons à 125 mg/l dans le méthanol

Diluer dans 20 ml de méthanol (7.1) en contrôlant précisément par pesée, 500 µl de solution mère d'étalons (8.1.1). La concentration individuelle finale des constituants est d'environ 125 mg/L.

8.1.3. Solutions d'étalonnage

Diluer dans 40 ml d'eau (7.2), en contrôlant précisément par pesée, 80 µl de solution fille de bornage (8.2.2) et par exemple 0, 20, 50, 100, 150 et 200 µl de solution fille d'étalons (8.1.2). La concentration totale dans l'eau est respectivement d'environ 0, 62, 156, 312, 468, 624 µg/l.

8.2. Préparation de la solution de bornage ($\text{C}_5\text{-C}_{11}$)

8.2.1. Solution mère de bornage ($\text{C}_5\text{-C}_{11}$)

Diluer dans 10 ml de méthanol (7.1) en contrôlant précisément par pesée, 100 µl de n-pentane (7.2) et 100µl de n-undécane (7.2). La concentration est de 6114 g/l en n-pentane et 7.26 g/l en n-undécane.

La solution est conservée au réfrigérateur (4 ± 2 °C). Elle reste stable 1 mois

8.2.2. Solution fille de bornage ($\text{C}_5\text{-C}_{11}$)

Diluer dans 10 ml de méthanol (7.1) en contrôlant précisément par pesée, 100 µl de la solution mère de bornage (8.2.1). La concentration finale souhaitée dans l'échantillon aqueux pour analyse est d'environ 100 µg/l.

9. Mode opératoire

9.1. Préparation

Prélever environ 15 ml d'échantillon dans un flacon de type HS de 20 ml préalablement taré avec 4.5g de NaCl (7.5). Peser pour déterminer précisément la masse d'échantillon. Doper avec 30 µl de la solution fille de bornage (8.2.2). Refermer hermétiquement et peser.

Remarque : La concentration en méthanol ne peut excéder 2 % (V/V) afin d'éviter les interférences avec l'équilibre de répartition.

9.2. Essai à blanc

Pour chaque série d'essais, effectuer dans les mêmes conditions que la détermination, un essai à blanc où l'échantillon est remplacé par 15 ml d'eau (7.3). Si nécessaire, la valeur des échantillons peut être corrigée par le blanc. Si les valeurs de blanc sont exceptionnellement élevées (supérieures à la limite de quantification validée), chaque étape de la procédure doit être vérifiée pour en trouver la raison, et la limite de quantification doit être adaptée.

9.3. Essai de contrôle

Pour chaque série d'essais, préparer un point de contrôle avec une concentration au centre de la gamme de mesurage. La préparation est indépendante de celle des solutions étalons (8.1.3).

9.4. Thermostatisation

Conditionner le flacon HS à une température entre 70 et 80°C pendant au moins 30 minutes.

9.5. Analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS)

Les réglages doivent permettre d'obtenir un rapport C_5/C_{11} compris entre 0,7 et 1,3 pour les solutions d'étalonnage, le contrôle et le blanc.

9.5.1. Réglage de l'appareillage

9.5.1.1. Systeme pour l'espace de tête

Un exemple de conditions HS est donné ci-dessous :

Température de la seringue : 80°C

Température du four d'incubation : 70°C

Temps d'incubation : 35 minutes

Agitation : faible

Le paramétrage va dépendre du type d'appareillage utilisé

9.5.1.2. Chromatographe en phase gazeuse

Un exemple de conditions GC est donné ci-dessous :

Colonne : Rtx®-624 30m x 0,25mm x 1,4µm

Technique d'injection : split (ratio 1/100)

Température d'injection : 220°C

Volume d'injection : 2 ml

Gaz vecteur : hélium (7.4)

Programme de température du four : 35°C (0:00 min) 15°C/min / 182°C (0:00 min)

120°C/min / 220°C (1:00 min)



9.5.1.3. Spectromètre de masse

Un exemple de conditions MS est donné ci-dessous :
Température ligne de transfert : 220°C
Mode d'ionisation: impact électronique
Courant d'émission : 50µA
Énergie des électrons : 70eV
Température de la source : 280°C
Masses mesurées : balayage de 35 à 265 uma
Étalonnage en masse : sur le PFTBA (CAS : 311-89-7)

9.5.2. Étalonnage

9.5.2.1. Test de linéarité initial

Lorsque la méthode est utilisée pour la première fois, effectuer un test de linéarité (cf. ISO 8466-1) dans le domaine de travail choisi en analysant au moins les cinq dilutions du mélange étalon (8.1.3)

9.5.2.2. Étalonnage de routine

Analyser un minimum de cinq dilutions du mélange étalon comme repris en 8.1.3
Calculer la fonction d'étalonnage par une analyse de régression linéaire des aires de pic.

9.5.3. Mesurage

Injecter, dans l'ordre croissant, les solutions du mélange d'étalonnage (8.1.3), l'essai de contrôle (9.3), l'essai à blanc (9.2), les échantillons et un contrôle (9.3) tout les 10 échantillons.

9.5.4. Intégration

Si nécessaire, corriger chaque chromatogramme en soustrayant le « bleeding » de la colonne enregistré.

Intégrer le chromatogramme entre le n-pentane et le n-undécane. Démarrer l'intégration juste après le pic du n-pentane au niveau du signal pris avant le pic du solvant ou juste après le pic du n-pentane au niveau du signal de ce pic suivant l'efficacité de la soustraction du « bleeding ». Mettre un terme à l'intégration juste avant le début du pic du n-undécane sur le même niveau de signal. Vérifier tous les chromatogrammes visuellement pour garantir une interprétation correcte.

10. Calcul

Les intégrations des chromatogrammes sont vérifiées manuellement et ajustées si nécessaire.

L'aire (TIC) entre C₅ et C₁₁ est rapportée sur la somme des aires des bornes :

$$A_{corr}(x) = \frac{A(x)}{A(C_5) + A(C_{11})}$$

Si l'échantillon contient du C₅ et/ou du C₁₁, il peut être nécessaire de travailler sans correction.

La concentration dans l'extrait aqueux (µg/l) est déterminée par la régression linéaire.

Dans le cadre du Décret relatif à la gestion des sols du 5 décembre 2008, le fractionnement suivant est réalisé :

EC₅-EC₈
EC₈-EC₁₀
(EC₁₀-EC₁₁)

Les bornes d'intégration sont placées aux temps de rétention correspondants des n-alcanes (C₈ et C₁₀), les aires de chaque fraction sont mesurées et le calcul de proportion relative est effectué sur base de l'aire totale C₅-C₁₁.

Le calcul pour le fractionnement aliphatique-aromatique est réalisé de la même façon. Les masses spécifiques des aliphatiques (41+43+55+56+57+69+70+71+84+85) et des aromatiques (78+91+105+117+118+119+120+134) sont utilisés au lieu du signal TIC. Le tableau ci-dessous détaille les divisions et les composés servant de bornes pour ces fractions.

Fraction aliphatique (F1)	
Fraction en EC	Composés servant de borne
EC ₅ – EC ₆	n-pentane – n-hexane
EC ₆ – EC ₈	n-hexane – n-octane
EC ₈ – EC ₁₀	n-octane – n-décane

Fraction aromatique (F2)	
Fraction en EC	Composés servant de borne
EC ₅ – EC ₇	benzène *
EC ₇ – EC ₈	toluène *
EC ₈ – EC ₁₀	éthylbenzène – 1,2,4-triméthylbenzène

* : seul constituant se trouvant la fraction!

11. Sécurité

Il convient de toujours garder à l'esprit que de nombreuses substances volatiles sont toxiques (par absorption cutanée, inhalation, ingestion). Port de gants, de lunettes, de vêtements de protection et travail sous hotte sont recommandés.

La pratique de la chromatographie en phase gazeuse présente des risques de brûlures ainsi que de blessures oculaires. Port de gants et de lunettes de protection sont recommandés.

Les résidus d'extraits méthanoliques doivent être éliminés dans le respect de la réglementation.

12. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne ;
- L'identification complète de l'échantillon ;
- Les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis ;
- Les références de date de prélèvement et de début de traitement de l'échantillon ;
- Les résultats du dosage conformément au point 10 ;
- Les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats, notamment la soustraction ou non du blanc.

Les renseignements qualitatifs suivants peuvent également être fournis dans le rapport :

1- la plage d'ébullition de substances telles que l', le white spirit, ..., détectées sur la base du temps de rétention relatif par rapport au point d'ébullition du mélange des n-alcanes.

2- toute présence d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition plus élevé (> C₁₁).

13. Références

AFNOR XP T 90-124 :2009 Qualité de l'eau – Détermination de l'indice hydrocarbure volatil – Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête statique avec détection par ionisation de flamme

VITO CMA/3/R.3 :2012 : Petroleum Koolwaterstoffen

ISO 5667-3 :2013 Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eaux.

ISO 22155 :2011 Qualité du sol – Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse – Méthode par espace de tête statique.

ISO 15680 :2003 Qualité de l'eau – Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certains nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique.

ISO 8466-1 :1990 Qualité de l'eau – Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance – Partie 1 : Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage.



ISO 11504 :2012 Qualité du sol – Evaluation de l’impact du sol contaminé avec des hydrocarbures pétroliers

ORIGINAL 2014