

## **E-III-5V2 – DÉTERMINATION DE L'INDICE HYDROCARBURE C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE**

### **1. Objet**

Cette procédure a pour objet de décrire une méthode de détermination de l'indice hydrocarbure C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> par chromatographie en phase gazeuse (GC) et détection par ionisation de flamme (FID) dans les eaux.

### **2. Domaine d'application**

La méthode est applicable à tous les types d'eaux et permet la détermination de l'indice hydrocarbure pour des concentrations supérieures à 0.05 mg/l.

### **3. Définitions et abréviations**

**GC-FID** : Chromatographe en phase gazeuse - Détecteur à ionisation de flamme.

**Indice hydrocarbure C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>** : Somme des concentrations des composés extractibles par un solvant hydrocarboné, dont le point d'ébullition est compris entre 36 °C et 69 °C, non adsorbés par le Florisil® et dont les temps de rétention, en chromatographie en phase gazeuse, sont compris entre ceux du n-décane et du n-tétracontane.

### **4. Principe**

Extraction des hydrocarbures de l'échantillon par de l'hexane.

Purification sur colonne de Florisil®.

Analyse par GC-FID. Mesurage de l'aire totale de pics entre le n-décane (C<sub>10</sub>) et le n-tétracontane (C<sub>40</sub>).

Quantification de la concentration en huiles minérales par rapport à un étalon externe composé de diesel et d'huile moteur. Calcul de l'indice hydrocarbure.

### **5. Conditionnement et conservation de l'échantillon**

Prélever les échantillons dans des bouteilles en verre d'un litre et ne pas les remplir complètement.

Conservé l'échantillon à environ 4 °C, l'extraire le plus tôt possible mais dans un délai de 4 jours maximum et l'analyser dans le mois.



Ne pas pré-rincer le récipient avec l'échantillon car les analytes adhèrent à la paroi du flacon.

## 6. Appareillages et matériels utilisés

- Chromatographe en phase gazeuse et détecteur à ionisation de flamme.
- Colonne capillaire avec une phase apolaire (95 % diméthyl/5 % diphenylpolysiloxane de 5 à 25 m de long avec un diamètre interne de 0.10 à 0.32 mm et une épaisseur de film de 0.1 à 0.25  $\mu\text{m}$ ).
- Agitateur magnétique et barreaux magnétiques.
- Concentrateur sous azote et tubes.
- Trébuchet de précision 0.1g.
- Balance analytique de précision 1 mg.
- Erlenmeyer de 100 ml.
- Fioles jaugées de 5 ml, 10 ml et 20 ml.
- Ampoules à décanter de 2 l munies d'un robinet en Téflon.
- Pipettes Pasteur.
- Entonnoirs en verre.
- Pipettes automatiques.
- Colonnes de purification de 20 cm de long et de 1.5 cm de diamètre et robinet en Téflon.
- Filtres en papier  $\varnothing$  110 mm.

## 7. Réactifs utilisés

### 7.1. Eau ultrapure milliQ

### 7.2. n-hexane ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )

L'isohexane ou le n-heptane peuvent également être utilisés. La qualité utilisée doit être telle que le critère du blanc (9.4) soit atteint.

### 7.3. Sulfate de magnésium heptahydraté ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

### 7.4. Sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Traité à 600 °C pendant 16 heures, puis stocké dans un dessiccateur.

### 7.5. Substrat de chromatographie

Silicate de magnésium ( $\text{MgSiO}_3$ ), appelé aussi Florisil<sup>®</sup>, actif anhydre, de granulométrie comprise entre 60 et 100 Mesh - Activé à 600 °C pendant au moins 16 heures, puis stocké dans un dessiccateur.

Ou colonne de purification commerciale si influence négligeable sur le niveau du blanc.

**7.6. n-décane (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>)****7.7. n-tétracontane (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>)****7.8. Stéarate de stéaryle (C<sub>36</sub>H<sub>72</sub>O<sub>2</sub>)****7.9. Mélange Mazout-Huile (1/1)**

Mélange contenant 50 % de diesel sans additifs et 50 % d'huile lubrifiante sans additifs.

**7.10. Mélange Mazout-Huile pour la solution de contrôle indépendante**

Autre fournisseur que le mélange précédent.

**7.11. Mélange étalon de n-alcane**

Mélange des n-alcane pairs du C<sub>10</sub> au C<sub>40</sub> à 500 µg/ml/alcane.

**7.12. Acétone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)****7.13. Acide chlorhydrique (HCl)**

Faire une solution d'environ 2 N en diluant 6 fois l'acide chlorhydrique fumant.

**7.14. Hélium 6.0****7.15. Hydrogène****7.16. Air sec****7.17. Azote 4.8****8. Préparation des réactifs****8.1. Solvant d'extraction avec composés de référence****8.1.1. Solution mère du solvant d'extraction**

Peser 20 mg de n-tétracontane (7.7).

Ajouter du n-hexane (7.2).

Pour dissoudre le n-tétracontane (7.7), passer la solution quelques instants au bain à ultrasons.

Ajouter 20 µl de n-décane (7.6).



Ajuster au trait le jaugé de 1000 ml avec du n-hexane (7.2).  
La solution doit être hermétiquement fermée et conservée au frigo.

La solution est stable 6 mois au maximum.

#### 8.1.2. Solution fille du solvant d'extraction

Diluer la solution mère du solvant d'extraction 10x avec du n-hexane (7.2) dans un jaugé.

#### 8.1.3. Solution d'essai de stéarate de stéaryle

Peser 200 mg de stéarate de stéaryle (7.8).  
Ajuster au trait le jaugé de 100 ml avec la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2).  
La solution doit être hermétiquement fermée et conservée au frigo.

La solution est stable 6 mois au maximum.

Cette solution sert à vérifier l'efficacité de la procédure de purification.

## 8.2. Mélanges d'huiles minérales

### 8.2.1. Mélange étalon

Peser 200 mg d'un mélange Mazout-Huile (1/1) (7.9).  
Ajuster au trait le jaugé de 20 ml avec la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2).  
La solution obtenue a une concentration en hydrocarbure totale d'environ 10 mg/ml.

La solution est stable 6 mois.

### 8.2.2. Mélanges d'étalonnage

Les concentrations suivantes peuvent être appropriées : 0.1 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.8 ; 1.0 ; 2.0 ; 4.0 et 5.0 mg/ml.

Pipeter : - 100 µl du mélange étalon (8.2.1) dans un jaugé de 10 ml ;  
- 100, 200, 250, 400, 500 et 1000 µl du mélange étalon (8.2.1) dans 6 jaugés de 5 ml ;  
- 800, 1000 µl du mélange étalon (8.2.1) dans 2 jaugés de 2 ml.

Ajuster au trait avec la solution mère du solvant d'extraction (8.1.1).  
Les solutions sont conservées à 4 °C dans des récipients hermétiquement fermés.

Les solutions sont stables 6 semaines.

### 8.2.3. Etalon de contrôle qualité (QC) (Solution de dopage)

Pipeter 1 ml du mélange étalon (8.2.1).  
Ajuster au trait le jaugé de 10 ml avec de l'acétone (7.12).  
La solution obtenue a une concentration d'environ 1.0 mg/l.

La solution est stable 6 mois.



#### 8.2.4. Solution de contrôle indépendante

Préparer une solution de contrôle indépendante (7.10) (autre origine que la courbe d'étalonnage) avec une concentration en hydrocarbure au centre de la gamme de mesurage.  
Des concentrations plus élevées peuvent être recommandées pour d'autres applications.

En cas d'injection large volume, adapter les concentrations des étalons.

### 8.3. **Mélange étalon de n-alcane**

Diluer 10x le mélange étalon de n-alcane (7.11) avec du n-hexane (7.2).  
La solution obtenue a une concentration d'environ 50 µg/ml des composés individuels.

### 8.4. **Essai d'aptitude du Florisil®**

Vérifier l'aptitude du Florisil® (7.5) à chaque nouveau lot et au moins une fois tous les deux mois.

Utiliser une solution d'essai de stéarate de stéaryle (8.1.3) et un mélange d'étalonnage à 2 mg/ml.

Effectuer la purification (9.2) avec 10 ml de solution d'essai de stéarate de stéaryle (8.1.3) ensuite 3 x 10 ml de la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2), puis ajuster le jaugé pour obtenir un volume de 50 ml. Transférer une partie aliquote de la solution purifiée dans une fiole à septum et analyser. Mesurer l'aire du pic du stéarate de stéaryle (8.1.3) après traitement sur colonne de Florisil® (7.5). Diluer 0.5 ml de la solution d'essai de stéarate de stéaryle (8.1.3) avec la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2) jusqu'à 50 ml et analyser. Calculer le rapport des aires de pic du stéarate de stéaryle pour la solution purifiée et la solution non purifiée. Il convient que ce rapport soit inférieur à 1. Dans le cas contraire, réactiver le Florisil® conformément au point 7.5.

Effectuer la purification (9.2) avec 10 ml d'un mélange d'étalonnage à 2 mg/ml, ensuite 3 x 10 ml de la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2), puis ajuster le jaugé jusqu'à obtenir un volume de 50 ml. Transférer une partie aliquote de la solution purifiée dans une fiole à septum et analyser.

Déterminer le rendement en huile minérale sur la base de l'aire de pic entre  $C_{10}$  et  $C_{40}$  dans le mélange d'étalonnage traité (avec Florisil®) et non traité. Il convient que le rendement soit au moins égal à 80 %. Si ce critère n'est pas respecté, réactiver le Florisil® comme indiqué au point 7.5. Si ce nouvel essai montre que le critère n'est pas encore satisfait, choisir un autre lot de Florisil® (7.5).

## 9. **Mode opératoire**

Avant utilisation, rincer la verrerie à l'hexane (7.2).

### 9.1. **Extraction**

Peser un erlenmeyer de 2 l au trébuchet.



Verser environ 1 l d'échantillon dans l'erenmeyer et repeser celui-ci.  
Acidifier à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique 2 N (7.13).  
Verser 80 g de sulfate de magnésium heptahydraté (7.3) pour éviter les émulsions.  
Rincer la bouteille ayant contenu l'échantillon (si bouteille dédiée) avec 50 ml de la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2), puis les transférer dans l'erenmeyer.  
Ajouter un barreau magnétique, un bouchon et agiter sur plaque magnétique pendant 1 heure.  
Transvaser la solution dans une ampoule à décanter préalablement rincée avec la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2).  
Rincer l'erenmeyer et l'entonnoir avec la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2)  
Evacuer la phase aqueuse.  
Filtrer la phase organique sur du sulfate de sodium anhydre (7.4) et récupérer dans un erlenmeyer de 100 ml.  
Rincer l'ampoule et le sulfate avec la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2).

## 9.2. Purification

Utiliser au moins 3 g de Florisil® (7.5).  
Remplir la colonne de purification avec un morceau de laine de verre, du Florisil® (7.5) sur une hauteur d'environ 5 cm en tapotant légèrement et avec environ 1 cm de sulfate de sodium anhydre (7.4).  
Conditionner la colonne avec un volume au moins égal à la hauteur du Florisil® (7.5) de solution fille du solvant d'extraction (8.1.2).  
Eluer l'échantillon.  
Rincer l'échantillon avec 3 x10 ml avec la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2).

## 9.3. Concentration

Concentrer l'extrait purifié sous flux d'azote jusqu'à 0.5 ml.  
Transvaser l'extrait à la pipette pasteur dans une fiole préalablement pesée.  
Rincer les parois du tube avec la solution fille du solvant d'extraction (8.1.2).  
Peser la fiole contenant l'extrait avec la balance analytique de précision 1 mg.  
Déterminer le volume exact grâce à la pesée (volume final : 1 à 2 ml).  
Cette concentration doit se faire en douceur pour éviter la perte des volatils éventuels.

## 9.4. Essai à blanc

Pour chaque série d'essais, effectuer parallèlement à la détermination un essai à blanc dans les mêmes conditions, où l'échantillon est remplacé par 1 l d'eau milliQ (7.1).

## 9.5. Essai « rendement »

Pour chaque série d'essais, effectuer parallèlement à la détermination, un essai « rendement » dans les mêmes conditions, où l'échantillon est remplacé par 1 l d'eau milliQ (7.1) dopé avec 500 µl de l'étalon de contrôle qualité (8.2.3). La concentration dans l'eau est de 0.5 mg/l. Les valeurs obtenues doivent être comprises entre 80 et 110 %.

## 9.6. Analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID)

### 9.6.1. Essai de performance du système

Injecter le mélange étalon de n-alcanes (7.11), les pics du chromatogramme doivent être séparés à la ligne de base. Il convient que la réponse relative (aire de pic) du n-tétracontane ( $C_{40}H_{82}$ ), comparée avec le n-eicosane ( $C_{20}H_{42}$ ), soit au moins égale à 0.8. Dans le cas contraire, la discrimination du système d'injection est trop élevée et le système d'injection doit être optimisé ou remplacé.

### 9.6.2. Réglage du chromatographe en phase gazeuse

Un exemple de conditions GC est donné ci-dessous :

Colonne : VF-5ht 15 m x 0,25 mm x 0,10  $\mu$ m

Technique d'injection : « splitless » (30 sec)

Température d'injection : 300 °C

Volume d'injection : 2  $\mu$ l

Gaz vecteur : hélium (7.14)

Programme de température du four : 40 °C pendant 5 min, 20 °C/min jusqu'à 300 °C, 300 °C pendant 7 min

Détecteur : détecteur à ionisation de flamme

Température du détecteur : 330 °C

### 9.6.3. Étalonnage

#### 9.6.3.1. Étalonnage 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 cinq dilutions du mélange d'étalon (8.2.1).

#### 9.6.3.2. Étalonnage de routine

Analyser un minimum de cinq dilutions du mélange étalon (8.2.1).

Calculer la fonction d'étalonnage par une analyse de régression linéaire, pondérée ou non, des aires de pic. Cet étalonnage est effectué toutes les 6 semaines ou lorsque le contrôle (9.6.3.3) montre une dérive de plus de 10 %.

#### 9.6.3.3. Vérification de la validité de la fonction d'étalonnage de routine

Placer la solution de contrôle indépendante (8.2.4) en début d'analyse.

Vérifier que les résultats ne diffèrent pas plus de 10 % de la droite d'étalonnage de travail.

Dans le cas contraire, effectuer un nouvel étalonnage avec les solutions du mélange d'étalonnage (8.2.2) conservées.

### 9.6.4. Mesurage

Compléter la table d'échantillonnage.

Remplir le flacon de rinçage de la seringue avec de l'hexane (7.2).

Rincer la seringue.



Injecter x µl de n-hexane (7.2) pour vérifier l'état de propreté de l'appareil et pour enregistrer le « bleeding » de la colonne.

Injecter, dans l'ordre croissant, les solutions du mélange d'étalonnage (8.2.2) ou la solution de contrôle indépendante (8.2.4), l'essai à blanc (9.4), l'essai « rendement » (9.5), les échantillons et une solution de contrôle indépendante de milieu de gamme (8.2.4) tous les dix échantillons et en fin de série.

Réaliser à chaque série d'analyse, sur la solution de contrôle indépendante (8.2.4), le rapport de surface  $C_{20}-C_{40}/C_{10}-C_{20}$ . Il convient que la réponse obtenue corresponde à la proportion dans le certificat.

#### 9.6.5. Intégration

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

Intégrer le chromatogramme entre le n-décane et le n-tétracontane. Démarrer l'intégration juste après le pic du n-décane au niveau du signal pris avant le pic du solvant ou juste après le pic du n-décane 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-tétracontane 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. Les bornes d'intégration  $C_{10}-C_{40}$  sont ajustées si nécessaire.

La concentration dans l'extrait (mg/ml) est donnée par le logiciel en fonction de la droite d'étalonnage.

L'indice hydrocarbure peut alors se calculer comme suit :

$$\text{Indice hydrocarbure} : C_{10} - C_{40} \text{ (mg/l)} = \frac{C * V}{m}$$

C = concentration dans l'extrait (en mg/ml)

V = volume de l'extrait (en ml)

m = masse de l'échantillon d'eau (en kg)

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

EC<sub>10</sub>-EC<sub>12</sub>  
EC<sub>12</sub>-EC<sub>16</sub>  
EC<sub>16</sub>-EC<sub>21</sub>  
EC<sub>21</sub>-EC<sub>35</sub>  
(EC<sub>35</sub>-EC<sub>40</sub>)

Les bornes d'intégration sont placées aux temps de rétention correspondants des n-alcane (C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>21</sub> et C<sub>35</sub>), les aires de chaque fraction sont mesurées et le calcul se fait sur base de l'aire totale  $C_{10}-C_{40}$ .



## 11. 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 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.

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

- 1- la plage d'ébullition de substances telles que le kérosène, le diesel, les huiles minérales... détectées sur la base du temps de rétention relatif par rapport au point d'ébullition du mélange des n-alcane.
- 2- toute présence d'hydrocarbures volatils ( $< C_{10}$ ).
- 3- toute présence d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition élevé ( $> C_{40}$ ).

Il peut être utile de joindre les chromatogrammes des échantillons.

## 12. Références

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

**ISO 9377-2 (2000)** : Qualité de l'eau – Détermination de l'indice hydrocarbure- partie 2 : Méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse.

**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.