

S-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 sols (y compris les sédiments), les matières utilisées sur ou dans les sols et les déchets par chromatographie en phase gazeuse (GC) 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 les types de sols de granulométrie inférieure à 0,5 cm, sédiments, boues de curage, boues de station d'épuration,...

Dans les conditions spécifiées, la limite de quantification est de 4 mg/kg sec.

La limite de détermination dépend du matériel utilisé et de la qualité du méthanol utilisé pour l'extraction de l'échantillon de sol.

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 extractibles par le méthanol et 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.

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

Extraction méthanolique activée par ultra-sons d'une prise d'essai représentative de l'échantillon, ajout d'une quantité connue de la solution méthanolique de bornage et dilution d'une part aliquote de l'extrait dans l'eau. 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 (éventuellement en double) dans des flacons hermétiques en verre avec un espace de tête minimum et conservés au frais (à $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) à l'abri de la lumière maximum 4 jours. Au-delà d'une semaine de conservation, les échantillons seront de préférence noyés sous un volume connu de méthanol (7.1) et conservés à 4°C , maximum 1 mois. Possibilité d'immersion in situ de l'échantillon sous un volume connu de méthanol (7.1) sous réserve d'obtention d'un blanc de terrain. Si des échantillons composites sont nécessaires, des extraits d'échantillons individuels seront mélangés.

6. Appareillages et matériels utilisés

- Cuillères, spatules et 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
- Bain à ultrasons
- 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° 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 $1\ \mu\text{m}$, et une longueur d'au moins 30m
- Spectromètre de masse capable de balayer la gamme de masse d'intérêt (35-265 uma), énergie des électrons d'impact à -70eV
- 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 ($C_{10}H_{22}$)
n-pentane (C_5H_{12})
n-undécane ($C_{11}H_{24}$)

7.3. eau ultrapure

7.4. Hélium He 6.0

7.5. NaCl pour analyse

7.6. Sable de mer
Purifié à l'acide et calciné

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 μ l de n-décane
11,4 μ l de 1,2,4-triméthylbenzène
11,5 μ l de toluène
14,5 μ l de i-octane
15,1 μ l de n-hexane

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

Cette solution est conservée à $-18^{\circ}C$, dans l'obscurité. Elle reste stable 6 mois.

8.1.2. Solutions d'étalonnage

Diluer dans 15 ml de méthanol (7.1), en contrôlant précisément par pesée, par exemple 0, 10, 50, 100, 150 et 200 μ l de solution mère d'étalons (8.1.1). Ajouter 30 μ l de solution mère de bornage (8.2). Diluer 300 μ l de cette solution méthanolique, dans 15 ml d'eau (7.3). La concentration totale dans l'eau est respectivement d'environ 0, 67, 333, 665, 998, 1331 μ g/l.

8.2. Préparation de la solution mère de bornage (C_5 - C_{11})

Diluer dans 10 ml de méthanol (7.1) en contrôlant précisément par pesée, 100 μ l de n-pentane (7.2) et 100 μ l de n-undécane (7.2). La concentration est de 6,14 g/l en n-pentane et 7,26 g/l en n-undécane.

La solution est conservée au réfrigérateur ($4^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$). Elle reste stable 1 mois

9. Mode opératoire

9.1. Extraction

Prélever environ 10g d'échantillon dans un flacon de type EPA de 40ml préalablement taré. Peser pour déterminer précisément la masse d'échantillon. Remplir alors le flacon avec 15 ml de méthanol (7.1). Doper la solution méthanolique avec 30 μ l de la solution mère de bornage (8.2). Chaque ajout est contrôlé par pesée.

Agiter le flacon 1 minute puis le placer dans un bain à ultrason pendant 30 minutes. Laisser décanter au réfrigérateur durant une nuit (la sédimentation peut être accélérée par centrifugation).



Verser 15 ml d'eau ultrapure (7.3) dans un flacon HS préalablement taré avec 4,5g d'NaCl (7.5) et peser ensuite. Ajouter 300 µl de l'extrait méthanolique, et refermer hermétiquement.

Remarque : La concentration en méthanol dans l'eau, 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 10 g de sable (7.6). 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 (8.1.2).

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. Système 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. Chromatographie 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 (8.1.2)

9.5.2.2. Étalonnage de routine

Analyser un minimum de cinq dilutions du mélange étalon comme repris en 8.1.2.
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 (8.1.2), 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.
L'indice hydrocarbure volatil peut alors se calculer comme suit :

$$\text{Indice hydrocarbure volatil C}_5\text{-C}_{11} \text{ (mg/kg sec)} = \frac{C}{1000} \times \frac{m_1 \times m_3}{m_2 \times m_4} \times \frac{100}{MS}$$

C = concentration dans l'extrait (en µg/l)



m_1 = masse totale dans le flacon HS (eau + solution méthanolique ; en g)
 m_2 = masse de la solution méthanolique ajoutée à l'eau (en g)
 m_3 = masse totale de méthanol lors de l'extraction (en g)
 m_4 = masse de l'échantillon brut (en g)
 MS = matières sèches (en %)

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 détail 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 dans 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'essence, 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 ($> C_{11}$).

13. Références

ISO/DIS 16558-1 : 2013 Qualité du sol – Hydrocarbures de pétrole à risque – Partie 1 : Détermination des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures de pétrole volatils par chromatographie en phase gazeuse (méthode par espace de tête statique)

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

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

ISO 14507 :2003 Qualité du sol – Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques.

ISO 18512 : 2007 Qualité du sol – Lignes directrices relatives au stockage des échantillons de sol à long et à court termes.

ISO 11465 :1993 Qualité du sol – Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau – Méthode gravimétrique.

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 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.

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

EPA METHOD 5021 :1996 Volatil organic compounds in soils and other solid matrices using equilibrium headspace analysis