

S-III-7V3 – FRACTIONNEMENT DES HYDROCARBURES AROMATIQUES ET ALIPHATIQUES SEMI-VOLATILS ET QUANTIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

1. Objet

Cette procédure a pour objet de décrire une méthode de fractionnement des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques semi-volatils des sols (y compris les sédiments), des matières utilisées sur ou dans les sols et des déchets ainsi que leur quantification par chromatographie en phase gazeuse (GC) et détection par ionisation de flamme (FID).

2. Domaine d'application

La méthode est applicable aux échantillons de sols (y compris les sédiments), de matières utilisées sur ou dans les sols et de déchets et permet la détermination des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques semi-volatils pour des concentrations supérieures à 50 mg/kg.

3. Définitions et abréviations

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

Indice hydrocarbure fractionné C₁₀-C₄₀ : somme des concentrations des composés extractibles par un mélange d'heptane (ou d'hexane) et d'acétone, non adsorbés par la silice et dont les temps de rétention, en chromatographie gazeuse, sont compris entre ceux du n-décane et du n-tétracontane pour la fraction aliphatique et ceux du 1,2,4-triméthylbenzène et du benzo(g,h,i)pérylène pour la fraction aromatique.

Dans cet indice, sont repris les n-alcanes compris entre le C₁₀H₂₂ et le C₄₀H₈₂, les iso-alcanes, les cycloalcanes pour la fraction aliphatique; et les alkylbenzènes, les alkylnaphtalènes et les composés aromatiques polycycliques non retenus sur la silice, dans la fraction aromatique.

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 des hydrocarbures d'une quantité connue d'échantillon à analyser par un mélange hexane/acétone (50/50 v/v).

Séparation de la phase organique et lavage de celle-ci deux fois avec de l'eau saturée en sulfate de magnésium heptahydraté.

Purification et séparation sur colonne de silice.

Analyse par GC-FID. Mesurage de l'aire totale de pics entre le n-décane (C_{10}) et le n-tétracontane (C_{40}) pour la fraction aliphatique; et entre le 1,2,4-triméthylbenzène (EC_{10}) et le benzo(g,h,i)pérylène (EC_{35}) pour la fraction aromatique.

Quantification de ces fractions par rapport à un étalon externe composé de diesel et d'huile moteur.

5. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Prélever les échantillons dans des pots en verre brun.

Les échantillons sont conservés hermétiquement à l'abri de la lumière à une température de (4 ± 2) °C et extraits dans la semaine. Si les échantillons sont séchés avec du Na_2SO_4 , ils peuvent être conservés un mois au réfrigérateur.

6. Appareillages et matériels utilisés

- Chromatographe en phase gazeuse et détecteur à ionisation de flamme.
- Colonne capillaire avec une phase apolaire (95 % diméthyl/5 % diphénylpolysiloxane 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 μm).
- Suivant la méthode choisie : - extracteur à chaud et sous pression, cellules d'extraction de 11 ou 22 ml,
 - soxhlet d'une capacité de 100 ml, un ballon de 250 ml, un condenseur à reflux, un manteau chauffant et cartouche en fibres de verre,
- Concentrateur sous azote et tubes.
- Trébuchet de précision 0,1 g.
- Balance analytique de précision 1 mg.
- Erlenmeyer de 2 l et 100 ml.
- Fioles jaugées de 5 ml, 10 ml et 20 ml.
- Ampoules à décanter de 500 ml munies d'un robinet en Téflon.
- Pipettes Pasteur.
- Entonnoirs en verre.
- Pipettes automatiques.
- Colonnes de chromatographie de 1,5 cm de diamètre et ± 25 cm de long. long ou colonne en polypropylène type SPE (8 cm x 2 cm de diamètre : volume 25 ml). Ces colonnes ne peuvent être utilisées que lorsque l'on traite des échantillons contaminés ou ayant une



teneur en matière sèche supérieur à 20 %. En effet, les blancs de ces cartouches peuvent donner des blancs plus élevés.

- Filtres en papier, \varnothing 110 mm.
- Mortier et pilon en porcelaine.

7. Réactifs utilisés

7.1. Eau ultrapure milliQ

7.2. n-hexane (C₆H₁₄)

L'isohexane ou le n-heptane peuvent également être utilisés. La qualité utilisée doit être telle que le critère du blanc (10.4) soit atteint.

7.3. Sulfate de magnésium heptahydraté (MgSO₄.7H₂O)

7.4. Sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄)

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

7.5. Gel de silice 60 (SiO₂, 0,06–0,200 mm)

Traité à 130 °C pendant 16 heures, puis stocké dans un dessiccateur.

7.6. Mélange Mazout-Huile (1/1)

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

7.7. Mélange Mazout-Huile pour la solution de contrôle indépendante

Autre fournisseur que le mélange précédent.

7.8. Mélange étalon de n-alcanes

Mélange des n-alcanes pairs du C₁₀ au C₄₀ à 500 µg/ml/alcane.

7.9. Acétone (CH₃COCH₃)

La qualité utilisée doit être tel que le critère du blanc (10.4) soit atteint.

7.10. Hélium 6.0

7.11. Hydrogène

7.12. Air sec

7.13. Azote 4.8

7.14. Dichlorométhane (CH₂Cl₂)

La qualité utilisée doit être tel que le critère du blanc (10.4) soit atteint.

7.15. Mélange étalon de PAH (hydrocarbures aromatiques polycycliques)

Mélange de 16 PAH (naphtalène, acénaphthylène, acénaphène, fluorène, phenanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenz(a,h)anthracène, indeno(1,2,3,c,d)pyrène et benzo(g,h,i)pérylène) avec une concentration de 100 ng/µl.



7.16. 1,2,4-triméthylbenzène (C₉H₁₂)

7.17. n-heneicosane (C₂₁H₄₄)

7.18. n-pentatriacontane (C₃₅H₇₂)

7.19. limonène (C₁₀H₁₆)

8. Préparation de l'échantillon

Verser le contenu sur une feuille à revêtement téflonné ou faire un ou plusieurs carottage dans le pot à l'aide d'un évideur de ± 15 mm de diamètre. Eliminer les pierres et autres matériaux non broyables ayant un diamètre supérieur à 10 mm et prendre ± 50 g d'échantillon représentatif (peser au trébuchet). Ajouter le même poids de sulfate de sodium anhydre (7.4) si le solide contient 50 à 100 % de matières sèches et ajouter 2 fois le poids de l'échantillon pour les boues contenant moins de 50 % de matières sèches.

Homogénéiser rapidement au pilon de façon à obtenir une poudre fine et sèche.

9. Préparation des réactifs

9.1. Mélanges d'huiles minérales

9.1.1. Mélange étalon

Peser 200 mg d'un mélange Mazout-Huile (1/1) (7.6).

Ajuster au trait le jaugé de 20 ml avec du n-hexane (7.2).

La solution obtenue a une concentration en hydrocarbure totale d'environ 10 mg/ml.

La solution est stable 6 mois.

9.1.2. 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 (9.1.1) dans un jaugé de 10 ml;

- 100, 200, 250, 400, 500 et 1000 µl du mélange étalon (9.1.1) dans 6 jaugés de 5 ml ;

- 800, 1000 µl du mélange étalon (9.1.1) dans 2 jaugés de 2 ml.

Ajuster au trait avec du n-hexane (7.2).

Les solutions sont conservées à 4 °C dans des récipients hermétiquement fermés.

Les solutions sont stables 6 semaines.

9.1.3. Solution de contrôle

Préparer une solution de contrôle indépendante (7.7) (autre origine que la courbe d'étalonnage), avec une concentration en hydrocarbure au centre de la gamme de mesure.

Des concentrations plus élevées peuvent être recommandées pour d'autres applications.

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

9.2. **Mélange étalon de n-alcane**

Diluer 10x le mélange étalon de n-alcane (7.8) avec de l'hexane (7.2).

La solution obtenue a une concentration d'environ 50 µg/ml des composés individuels.

9.3. **Solution-test de fractionnement**

Dans un jaugé de 10 ml, ajouter :

- 700 µl du mélange des n-alcane (7.8),
- 1700 µl du mélange des 16 PAH (7.15),
- 190 µl 1,2,4-triméthylbenzène (7.16) dilué 1000x,
- 40 µl d'une solution à 10 g/l de n-heneicosane (7.17),
- 40 µl d'une solution à 10 g/l de n-pentatriacontane (7.18),
- 500 µl limonène (7.19).

Ajuster au trait avec de l'hexane (7.2).

La solution est conservée à 4 °C dans un récipient hermétiquement fermé.

Concentrations par composé :

- 35 µg n-alcane /ml
- 17 µg PAH /ml
- 16,8 µg 1,2,4-triméthylbenzène /ml
- 42 µg n-heneicosane /ml
- 42 µg n- pentatriacontane /ml
- 42 µg limonène /ml

10. Mode opératoire

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

10.1. Extraction

Méthode par extraction à chaud et sous pression :

Les échantillons mélangés avec du sulfate de sodium anhydre (7.4) sont extraits à chaud et sous pression.

Peser les cellules non remplies.

Remplir la cellule avec 10 à 20 g d'échantillons additionnés du sulfate de sodium (7.4)

Placer les cellules sur le carrousel de l'appareil.

Equiper celui-ci des fioles adéquates de 40 ou 60 ml suivant la capacité de la cellule choisie

Extraire au mélange n-hexane(7.2) /acétone(7.9) 50/50 v/v.

Paramètres d'extraction : Chauffage : 5 minutes

Extraction statique : 5 minutes

Pression d'extraction : 2000 psi

Température d'extraction : 100 °C

Volume de purge : 60 %

Temps de purge : 150 secondes

Nombre de cycle : 1

Nombre d'extraction par cellule : 1

Solvant : hexane/acétone : 50/50 v/v

Transvaser l'extrait dans une ampoule à décanter de 500 ml.

Rincer le flacon avec 2x10 ml avec du n-hexane (7.2).

Pour enlever l'acétone, laver l'extrait avec 250 ml d'une solution aqueuse saturée en sulfate de magnésium heptahydraté (80 g/l) (7.3) **en agitant l'ampoule pendant 3 minutes.**

Evacuer la phase aqueuse.

Répéter l'opération de lavage avec 250 ml de la solution aqueuse (0) saturée en sulfate de magnésium heptahydraté (80 g/l) (7.3) en agitant l'ampoule pendant 3 minutes.

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 du filtre avec du n-hexane (7.2).

Remarque : il est très important que l'extrait soit exempt d'acétone (< 0,1 % vol), sinon la purification sera incomplète.

Méthode soxhlet :

Les échantillons mélangés avec du sulfate de sodium anhydre sont extraits au soxhlet pendant 16 h, moyennant un lavage préliminaire de la cartouche et du tampon de laine de verre à l'hexane

Procéder ensuite au lavage et au séchage de l'extrait comme défini ci-dessus.



10.2. Concentration

Concentrer l'extrait sous flux d'azote jusqu'à 1 ml.
Transvaser l'extrait à la pipette pasteur dans une fiole.
Rincer les parois du tube avec du n-hexane (7.2).
Cette concentration doit se faire en douceur pour éviter la perte des volatils éventuels.

10.3. Fractionnement

Une colonne est préparée avec successivement 3 g de silice (7.5), et 1 g de sulfate de sodium anhydre (7.4). La colonne est alors lavée avec 15 ml d'hexane (7.2).

L'extrait est déposé intégralement sur celle-ci. La fiole est rincée 3 fois avec 1 ml d'hexane (7.2), et on élue avec 17 ml d'hexane (7.2). Cette première fraction, appelée « F1 », ne contient que les aliphatiques apolaires.

On continue l'élution avec cette fois 15 ml d'un mélange 70/30 en volume d'hexane (7.2) et de dichlorométhane (7.14). Cette deuxième fraction, appelée « F2 », contient les aromatiques apolaires.

Ces fractions sont alors de nouveau concentrées (10.2), et leur poids, déterminé.

Remarque : adapter la concentration suivant le type d'injection (large volume, ou pas).

10.4. 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 10 ou 20 g de sulfate de sodium anhydre (7.4). Le blanc doit être inférieur à 10 % des valeurs pour les échantillons.

10.5. 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 10 ou 20 g de sulfate de sodium anhydre (7.4), dopé avec 1 ml de solution-test (9.3). Un exemple de chromatogramme est donné en annexe (14).

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

10.6.1. Essai de performance du système

Injecter le mélange étalon de n-alcane (7.8), 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.

10.6.2. 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 µm.

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

Température d'injection : 300 °C.

Volume d'injection : 2 µl.

Gaz vecteur : hélium (7.10).

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

Détecteur : détecteur à ionisation de flamme.

Température du détecteur : 330 °C.

Un injecteur large volume peut également être utilisé.

10.6.3. Etalonnage

10.6.3.1. Etalonnage 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 (9.1.1).

10.6.3.2. Etalonnage de routine

Analyser un minimum de cinq dilutions du mélange étalon (9.1.1).

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 (10.6.3.3) montre une dérive de plus de 10 %.

10.6.3.3. Vérification de la validité de la fonction d'étalonnage de routine

Placer une solution de contrôle indépendante (9.1.3) 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 (9.1.2) conservées.

10.6.4. 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 d'hexane (7.2) pour vérifier l'état de propreté de l'appareil.

Injecter, dans l'ordre croissant, les solutions du mélange d'étalonnage (9.1.2) ou la solution de contrôle indépendante (9.1.3), l'essai à blanc (10.4), l'essai « rendement » (10.5), les échantillons et un étalon de milieu de gamme tous les dix échantillons et en fin de série. Cet étalon est reporté sur une carte de contrôle.

Réaliser à chaque série d'analyse, sur la solution de contrôle indépendante (9.1.3), le rapport de surface C₂₀-C₄₀/C₁₀-C₂₀. Il convient que la réponse obtenue corresponde à la proportion dans le certificat.



10.6.5. Intégration

Les fractions aliphatiques et aromatiques ont été divisées en 4 (ou 5) fractions suivant le nombre de carbone équivalent. Les fractions et les composés servant de bornes pour celles-ci sont :

Fraction aliphatique (F1)	
Fraction en EC	Composés servant de borne
EC ₁₀ – EC ₁₂	n-décane – n-dodécane
EC ₁₂ – EC ₁₆	n-dodécane – n-hexadécane
EC ₁₆ – EC ₂₁	n-hexadécane – n-heneicosane
EC ₂₁ – EC ₃₅	n-heneicosane – n-pentatriacontane

Fraction aromatique (F2)	
Fraction en EC	Composés servant de borne
EC ₁₀ – EC ₁₂	1,2,4-triméthylbenzène – naphthalène
EC ₁₂ – EC ₁₆	naphthalène – acénaphène
EC ₁₆ – EC ₂₁	acénaphène – pyrène
EC ₂₁ – EC ₃₅	pyrène – benzo(g,h,i)pérylène

Remarques:

- une 5ème fraction (EC₃₅ – EC₄₀) peut éventuellement être déterminée.
- les bornes de la fraction aromatique ne correspondent pas toujours exactement avec celles de la fraction aliphatique.

Le chromatogramme est intégré suivant les temps de rétention des bornes des différentes fractions. L'essai « rendement » (10.5) sert notamment à déterminer ces différents temps de rétention. Les intégrations commencent et se terminent aux temps de rétention des composés servant de borne.

11. Calcul

Les intégrations des chromatogrammes sont vérifiées manuellement. Les différentes bornes d'intégration sont ajustées si nécessaire.

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

$$\text{Indice hydrocarbure EC}_{10}\text{-EC}_{40} \text{ pour la fraction aliphatique F1 (mg/kg sec)} = \frac{C_{F1} \cdot V_{F1}}{m_3} \cdot \frac{100}{MS}$$

C_{F1} = concentration dans la fraction F1 (en mg/ml)

V_{F1} = volume de l'extrait de la fraction F1 (en ml)

m_3 = la masse de l'échantillon brut (en kg)

MS = mat. sèches (en %)

$$\text{avec } m_3 = m_2 \cdot \frac{m_0}{m_1}$$

m_0 = masse de l'échantillon brut prise pour le séchage avec le sulfate (en kg)

m_1 = la masse du mélange échantillon/ Na_2SO_4 (en kg)

m_2 = prise d'essai du mélange dans la cellule (en kg)

Pour la fraction aromatique F2, l'indice est calculé de façon analogue.

La part d'une des 4 (ou 5) sous-fractions par rapport au total de la fraction aliphatique F1, est

$$\text{donné par le rapport des aires : \% de la sous - fraction} = \frac{A_{\text{sous-fraction}}}{A_{\text{total de F1}}} \cdot 100$$

La concentration de cette sous-fraction est alors donné par : \% de la sous - fraction $\cdot C_{F1}$

Le calcul est similaire pour la fraction aromatique F2.

Remarque : Il y a une bonne corrélation entre la somme F1+F2 et l'indice hydrocarbure $C_{10}\text{-}C_{40}$, à l'exception des sites de cokerie.

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 résultats du dosage conformément au point 11.
- 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 :

- 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-alcanes.
- toute présence d'hydrocarbures volatils ($< EC_{10}$).
- toute présence d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition élevé ($> EC_{40}$).

13. Références

ISO/DIS 16558-2 : 2013 Qualité du sol – Hydrocarbures de pétrole à risque – Partie 2 : Détermination des fractions aliphatiques et aromatiques des hydrocarbures de pétrole semi-volatils par chromatographie en phase gazeuse avec détection d'ionisation de flamme.

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

TPHCWG Series (Total Petroleum Hydrocarbure Criteria Working Group) Mars 1998 :
Volume 1 : Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media (→ EPA 3630C).

VITO : CMA/3/R.3 (janvier 2005) : Petroleum Koolwaterstoffen

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

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

ISO 16703 :2004 Qualité du sol- Dosage des hydrocarbures de C_{10} à C_{40} par chromatographie en phase gazeuse.

NBN EN 14039 :2004 Caractérisation des déchets – Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C_{10} à C_{40} .

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.

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

14. Annexe : Chromatogramme d'un essai « rendement »

