

CCME

Canadian Council of Ministers of the Environment / Le Conseil canadien des ministres de l'environnement



Méthode de référence pour le standard pancanadien relatif aux hydrocarbures pétroliers dans le sol – méthode du 1^{er} volet



**Méthode de référence pour le standard pancanadien
relatif aux hydrocarbures pétroliers dans le sol –
méthode du 1^{er} volet**

Le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME) est la principale tribune intergouvernementale du Canada permettant de discuter et de prendre des mesures conjointes relativement à des questions environnementales d'intérêt national, international et mondial. Ses 14 gouvernements membres travaillent en partenariat pour élaborer des normes, standards et règlements uniformes partout au pays.

*Adresse postale : Conseil canadien des ministres de l'environnement
123, rue Main, bureau 360
Winnipeg (Manitoba) R3C 1A3
Téléphone : (204) 948-2090
Télécopieur : (204) 948-2125
Site Web : <http://www.ccme.ca>*

*Pour se procurer d'autres exemplaires, veuillez contacter :
Documentation du CCME
Sans frais : 1-800-805-3025
Site Web : <http://www.ccme.ca>*

La présente publication décrit une méthode d'analyse élaborée par le Groupe consultatif technique des méthodes d'analyse (GCTMA) du Comité de développement qui est responsable du standard pancanadien relatif aux hydrocarbures pétroliers (HCP) dans le sol auprès du Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME). Le CCME exige l'application des normes de recherche les plus élevées qui soient dans ses publications. Comme le CCME ne poursuit aucuns travaux de recherche ni ne signe de rapports, il n'est pas responsable de l'exactitude des données contenues dans ses publications. Il ne se porte pas garant des opinions qui y sont exprimées, pas plus qu'il ne les partage ou ne les soutient nécessairement. Nous tenons à rappeler aux lecteurs du présent article qu'ils sont tenus de respecter l'ensemble des lois et règlements environnementaux en vigueur et que nous les encourageons à demander les avis techniques et légaux nécessaires pour ce faire.

Prière d'adresser tout commentaire concernant le présent document par courriel à l'adresse GCTMA@EC.GC.CA ou par télécopieur au numéro (613) 990-8568.

© Conseil canadien des ministres de l'environnement Inc., 2001

ISBN 1-896997-01-5

Numéro de publication 1310

TABLE DES MATIÈRES

Abstract.....	
Résumé.....	
Avant-propos.....	viii
1 Portée et application	1
1.1 Restriction des intervalles de concentrations des HCP.....	2
2. Sommaire de la méthode.....	4
3. Considérations de sécurité	6
4. Contrôle des pertes et de la contamination	6
5. Prélèvement, taille, préparation et pesée des échantillons	7
6. Éléments normatifs de la méthode.....	9
7. Éléments de la méthode fondés sur la performance.....	9
8. Critères de contrôle de la qualité.....	10
9. Échantillons de contrôle de la qualité	11
10. Analyse des échantillons – hydrocarbures C6 à C10 (fraction F1).....	12
10.1 Éléments normatifs	12
10.2 Éléments fondés sur la performance.....	12
10.3 Réactifs	12
10.4 Procédure d'analyse.....	13
10.5 Procédure d'étalonnage.....	14
10.6 Calculs	15
11. Analyse des échantillons – hydrocarbures C10 à C50 (fractions F2, F3 et F4)	16
11.1 Éléments normatifs	16
11.2 Éléments fondés sur la performance.....	16
11.3 Réactifs	16
11.4 Procédure d'analyse.....	17
11.5 Procédure d'étalonnage.....	19
11.6 Calculs	20
12. Analyse des échantillons – hydrocarbures lourds par gravimétrie (fraction F4G).....	21
12.1 Éléments normatifs	21
12.2 Éléments fondés sur la performance.....	21

12.3 Réactifs	21
12.4 Procédure d'analyse	22
12.5 Procédure d'étalonnage.....	22
12.6 Calculs	22
13. Analyse des échantillons – Détermination du degré d'humidité	23
13.1 Éléments normatifs	23
13.2 Éléments fondés sur la performance	23
13.3 Réactifs	23
13.4 Procédure d'analyse.....	23
13.5 Procédure d'étalonnage.....	24
13.6 Calculs	24
14. Communication des résultats.....	25
15. Cas particuliers	25
15.1 Sols à forte teneur en carbone organique.....	26
15.2 Sols bio restaurés avec du fumier	26
15.3 Sols contenant des hydrocarbures dégradés.....	27
16. Références bibliographiques.....	28

Annexes

1 Membres du Groupe consultatif technique des méthodes d'analyse (GCTMA).....	29
2 Validation de la méthode	31
3 Limite de détection de la méthode.....	33
4 Modèle de rapport d'analyse des hydrocarbures pétroliers du CCME.....	35
5 Étude de validation de la méthode en laboratoire.....	37

AVANT-PROPOS

La présente méthode d'analyse a été élaborée par le Groupe consultatif technique des méthodes d'analyse (GCTMA) pour les besoins du Comité d'élaboration du standard pancanadien relatif aux hydrocarbures pétroliers dans le sol relevant du Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME). Le GCTMA est composé des représentants de différents organismes et a été mis sur pied par le CCME pour concevoir la méthode. La liste de ses membres figure dans l'annexe 1. La méthode a été élaborée en réponse à une recommandation transmise au CCME et visant à harmoniser l'analyse des hydrocarbures pétroliers.

Le CCME reconnaît qu'il est possible de faire des progrès sur le plan technique et d'améliorer la qualité et l'efficacité de l'analyse chimique grâce à une approche fondée sur la performance. Certains aspects de la présente méthode d'analyse des hydrocarbures pétroliers du 1^{er} volet sont fondés sur la performance. Certains aspects sont normatifs et doivent être exécutés tels quels. Avec un paramètre intégrateur comme les hydrocarbures pétroliers, la comparabilité des résultats d'analyses à la grandeur du Canada n'est possible que dans la mesure où l'on normalise de nombreux détails de la méthode. Certains détails de la méthode comme les appareils de purge et de piégeage et les extracteurs soxhlet sont décrits comme des méthodes de référence et non comme des éléments absolument nécessaires à l'analyse.

Les méthodes que choisissent d'utiliser les laboratoires doivent être validées en fonction de ces points de référence, tel que prescrit dans la méthode. Il est à espérer, bien sûr, que les nouvelles techniques d'extraction amélioreront la précision de l'analyse. Toute comparaison doit être conçue de manière à obtenir des données numériques qui permettent de faire des comparaisons statistiques utiles entre la méthode utilisée et la présente méthode de référence. En règle générale, il faut comparer la nouvelle méthode à la méthode de référence avec différents types de sols, notamment des sols tourbeux et des sols argileux lourds. Sinon, la comparaison risque de ne pas être valide.

On prévoit que, dans un avenir rapproché, on pourra obtenir des comparaisons interlaboratoires valables auprès des organismes d'agrément du Canada. *Toute méthode, qui est jugée équivalente à la présente méthode de référence, doit recevoir l'approbation de l'autorité compétente.* Dans le cas contraire, il est recommandé de suivre la présente méthode aussi fidèlement que possible. Certains critères de contrôle de la qualité à respecter sont également précisés dans la méthode.

1. PORTÉE ET APPLICATION

La présente méthode d'analyse chimique est conçue pour servir à l'analyse du 1^{er} volet des hydrocarbures pétroliers (HCP) aux fins de l'application du standard pancanadien relatif aux hydrocarbures pétroliers dans le sol. Le standard pancanadien relatif aux hydrocarbures pétroliers est destiné à l'évaluation et à l'assainissement des lieux contaminés. La présente méthode harmonisée vient remplacer les nombreuses méthodes d'analyses qui sont utilisées par les différents laboratoires et gouvernements du Canada. Il est possible d'effectuer des analyses de 2^e volet pour satisfaire à des exigences plus détaillées quant à la caractérisation des lieux contaminés.

Il est admis que d'autres substances chimiques visées par des critères pour la qualité du sol sont souvent présentes dans les lieux contaminés par des HCP. Parmi ces substances, les plus répandues sont les BTEX et certains HAP. Les BTEX regroupent six composés, soit le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, ainsi que l'ortho, le méta et le para-xylène. Ces derniers sont principalement associés à l'essence. Les HAP ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont également associés aux produits pétroliers. Il existe des critères pour la qualité du sol pour les HAP suivants : naphthalène, phénanthrène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène et pyrène¹. Ils sont présents dans le pétrole brut, le goudron, la créosote et les torchères [*flare pits*].

Les résultats de l'analyse ne doivent pas nécessairement inclure des BTEX ou des HAP. Il est cependant recommandé d'effectuer une analyse des BTEX dans tous les lieux où l'on suspecte la présence de HCP volatils. Il est également recommandé d'effectuer une analyse des HAP susmentionnés si l'on a des raisons de suspecter leur présence². Il importe de noter que la méthode choisie pour effectuer une analyse du naphthalène doit permettre une récupération efficace en raison de sa volatilité. Encore une fois, il est recommandé d'effectuer une analyse du naphthalène s'il y a des raisons de suspecter sa présence². Souvent, l'analyse des HAP n'a pour but que de confirmer l'absence de HAP dans un lieu contaminé.

Suivant le standard pancanadien relatif aux hydrocarbures pétroliers, il faut analyser quatre fractions avant de décider si un lieu donné répond à des critères acceptables relativement à différentes utilisations du terrain. Les quatre fractions, de F1 à F4, sont les suivantes :

- La fraction F1, c.-à-d. des hydrocarbures nC6 à nC10, telle que définie par la présente méthode, de laquelle on a soustrait les résultats de l'analyse des BTEX, que l'on désigne par F1_{-BTEX}.
- La fraction F2, c.-à-d. des hydrocarbures nC10 à nC16, telle que définie par la présente méthode, de laquelle on a soustrait le naphthalène, que l'on désigne par F2_{-naph}.

¹ Dans la suite du présent document, ces composés seront désignés par le terme de HAP types. Si le CCME élabore des critères pour la qualité du sol pour d'autres HAP, ces derniers devront être ajoutés à la présente liste.

² En règle générale, on peut raisonnablement estimer que des HAP sont présents si des installations de fabrication ou d'utilisation de produits chimiques, comme des installations de préservation du bois ou une usine de fabrication de goudron, ont déjà occupé les lieux.

- La fraction F3, c.-à-d. des hydrocarbures nC16 à nC34, telle que définie par la présente méthode, moins les HAP : phénanthrène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène et pyrène, si analysés. On désigne cette fraction par F3-PAH.
- La fraction F4, c.-à-d. des hydrocarbures nC34 à nC50, obtenue par chromatographie en phase gazeuse à partir d'une analyse des hydrocarbures extraits selon la présente méthode, ou la fraction F4G, c.-à-d. des hydrocarbures lourds obtenus par gravimétrie, selon le résultat le plus élevé. Voir la section 11.4.

Prendre note que l'analyse des HAP n'est pas effectuée sur tous les échantillons. Soustraire les HAP seulement si la présence de HAP est suffisante pour modifier les résultats de l'analyse des HCP.

Chaque partie de la méthode est définie en fonction de la procédure d'analyse et non des propriétés chimiques des échantillons. La procédure définie ci-dessous devrait assurer une cohérence des données plus élevée que l'emploi de différentes méthodes d'analyse.

La présente méthode ne convient pas à l'analyse quantitative des hydrocarbures individuels. Les BTEX et les HAP devraient être analysés avec des méthodes distinctes, suivant les prescriptions du territoire administratif où l'échantillon a été prélevé. Les méthodes d'analyse des BTEX les plus reconnues comprennent l'extraction par purge et piégeage, suivie d'un couplage CG-SM. Les HAP devraient être analysés à l'aide d'une méthode d'extraction par solvants, suivie d'un nettoyage et d'une analyse par couplage CG-SM. En général, les BTEX et les HAP sont soustraits des résultats obtenus pour les HCP au moyen de la présente méthode [références 1 à 4]. Les sous-échantillons provenant de l'analyse des BTEX et des HAP doivent être prélevés dans le même récipient d'échantillons ou analysés sur le même échantillon utilisé pour l'analyse de l'une des fractions d'hydrocarbures.

La présente méthode convient aux sols et aux sédiments, mais n'a pas été validée pour d'autres types d'échantillons. Cette méthode ne convient pas à toutes les combinaisons de sol et de HCP. Elle convient à la majorité des lieux contaminés où des produits pétroliers raffinés ont été déversés. Elle convient aussi aux nombreux lieux où des installations de traitement du pétrole brut sont à l'origine de la contamination. Pour les autres lieux où la contamination aux HCP C50 et plus est connue ou présumée, il peut être nécessaire de modifier la présente méthode de façon importante en vue d'extraire et d'analyser adéquatement un échantillon. Le cas échéant, l'étalonnage et le dosage doivent suivre le plus près possible la présente méthode pour assurer la validité de la comparaison des résultats avec le standard pancanadien relatif aux hydrocarbures pétroliers. Certains conseils sont fournis à cet effet à la section 15.

1.1 Restriction des intervalles de concentration des HCP

Des procédures incluses dans la méthode d'analyse sont fournies dans l'éventualité où la contamination aux HCP s'étendrait sur une échelle vaste et mal définie – ce qui pourrait se produire dans le cas d'un déversement de pétrole brut, ou lorsque différents produits et rejets sont concentrés en aval. Il existe toutefois des renseignements fiables qui permettent d'indiquer si un déversement de HCP appartient à un type qui est bien défini et limité a) à trois fractions ou moins du SPC-HCP, ou b) aux fractions F1 à F3 plus une seule partie de la fraction F4. Cette

dernière possibilité est abordée en détail dans la présente méthode – la décision d’aller de l’avant ou non avec l’analyse par chromatographie au-delà des hydrocarbures C50 ou avec l’analyse par gravimétrie en fonction des caractéristiques du chromatogramme et de la connaissance du type de déversement.

En principe, des approches similaires peuvent être appliquées en ce qui a trait au premier cas. À titre d’exemple, s’il est entendu que la contamination aux HCP est attribuable au déversement récent d’un seul type d’essence, et qu’une analyse approfondie par chromatographie en phase gazeuse le confirme, les fractions F4 et peut-être même F3 peuvent être éliminées de l’analyse. De même, d’autres types de carburant simple peuvent être confirmés par le tracé du chromatogramme qui revient à la ligne de base à l’intérieur de l’enveloppe F3. Dans ces circonstances, il peut s’avérer inutile d’étendre l’analyse chromatographique à la gamme des hydrocarbures C50. Des procédures spécifiques approuvées doivent être confirmées auprès des autorités du territoire administratif.

2. SOMMAIRE DE LA MÉTHODE

Pour analyser la fraction F1, les hydrocarbures C6 à C10, extraire un échantillon de sol de 5 grammes avec du méthanol, séparer le méthanol et le sol, et placer le méthanol dans une cuve de purge ou un autre appareil équivalent ou plus performant destiné à l'analyse des substances organiques volatiles. Analyser l'échantillon par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une colonne composée à 100 % de polydiméthylsiloxane (DB-1 ou l'équivalent) et d'un détecteur à ionisation de flamme. Intégrer les résultats de toutes les surfaces depuis le **début** du pic nC6 jusqu'au **sommet** du pic nC10 pour obtenir les résultats de la fraction F1. Les solutions étalons contenant des nC6, nC10 et du toluène sont analysées. Le toluène est utilisé comme solution étalon. La différence entre les facteurs de réponse nC6 et nC10 et le facteur de réponse du toluène ne doit pas dépasser 30 %. Prendre note que l'analyse ne couvre que la moitié du pic nC10. En soustrayant le résultat de l'analyse des BTEX, on obtient le résultat définitif pour la fraction F1. Prendre note qu'il est possible d'obtenir des résultats très bas voire même négatifs pour les HCP en présence de fortes concentrations de BTEX. Le résultat pour la fraction F1_{-BTEX} ne peut jamais être inférieur à zéro. Si le résultat est négatif, inscrire une concentration nulle pour la fraction F1_{-BTEX}.

Pour analyser les fractions F2, F3 et F4, les hydrocarbures extractibles compris dans l'intervalle C10 à C50, extraire un échantillon de sol de 5 grammes (poids sec) ou plus avec de l'hexane et de l'acétone³ en proportion 50:50 dans un appareil soxhlet ou un autre appareil équivalent ou plus performant. Déshydrater le solvant récupéré de l'échantillon prélevé à l'aide de sulfate de sodium et le traiter *in situ* ou par chromatographie sur colonne avec du gel de silice pour extraire les substances polaires⁴. Analyser l'échantillon par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une colonne composée à 100 % de polydiméthylsiloxane et d'un détecteur à ionisation de flamme dans les trois intervalles suivants :

- Analyser les hydrocarbures C10 à C16 en intégrant les résultats de toutes les surfaces depuis le sommet du pic nC10 jusqu'au sommet du pic nC16. Le facteur de réponse moyen pour les hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 est utilisé pour étalonnage primaire. Ce résultat équivaut à la fraction F2. Après soustraction du naphthalène, on obtient le résultat de la fraction F2_{-naphth.}
- Pour obtenir le résultat de la fraction F3, analyser les hydrocarbures C16 à C34 en intégrant les résultats de toutes les surfaces depuis le sommet du pic nC16 jusqu'au sommet du pic nC34. Le facteur de réponse moyen pour les hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 est utilisé pour étalonnage primaire. Après soustraction des HAP types (phénanthrène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène et pyrène), si analysés, on obtient le résultat de la fraction F3_{-PAH.}

³ Ce mélange de solvants a été choisi puisqu'il permet l'extraction de sols humides. L'emploi du dichlorométhane n'a pas été retenu puisqu'il extrait également d'autres composés organiques que les hydrocarbures. Il est reconnu que la dégradation des hydrocarbures produit un mélange contenant des composés chimiques polaires. En fait, aucun solvant n'est parfait. Le mélange d'hexane et d'acétone semble être le meilleur compromis. Le DCM a été rejeté aussi en partie du fait que certains laboratoires cherchent à réduire ou à éliminer le DCM dans l'optique d'adopter des pratiques plus écologiques.

⁴ L'extraction des composés polaires à l'aide du gel de silice doit être réalisée avec précaution en suivant une procédure bien définie. Autrement, les hydrocarbures risquent d'être perdus.

- Pour obtenir le résultat de la fraction F4, analyser les hydrocarbures C34 à C50 en intégrant les résultats de toutes les surfaces depuis le sommet du pic nC34 jusqu'au sommet du pic nC50. Le facteur de réaction moyen pour les hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 est utilisé pour étalonnage primaire. Le facteur de réponse de la chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures nC50 ne doit pas dépasser 30 % du facteur de réponse moyen des hydrocarbures nC10, nC16 et nC34. Ce résultat équivaut à la fraction F4 à la **condition** que le tracé du chromatogramme descende à la ligne de base au temps de rétention des hydrocarbures nC50. **Prendre note** que ces analyses ne couvrent que la moitié des pics nC10 et nC50. De la même manière, les pics nC16 et nC34 sont répartis entre deux fractions.
- L'analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds est **nécessaire** seulement si le tracé du chromatogramme des hydrocarbures C34 à C50 révèle la présence d'hydrocarbures supérieurs à C50 comme c'est le cas lorsque le tracé revient à la ligne de base à C50 ou après. Extraire un échantillon de sol de 5 grammes ou plus avec de l'hexane et de l'acétone en proportion 50:50. Évaporer le solvant et déterminer le poids du résidu. Si le résultat équivaut à moins de 50 % du critère du SPC-HCP pour le type de sol et son utilisation suggérée, arrêter l'analyse et consigner ce résultat. Si le résultat équivaut à plus de 50 % du critère du SPC-HCP, reconstituer alors l'échantillon avec du dichlorométhane et de l'hexane en proportion 50:50, le traiter une seule fois au gel de silice et faire de nouveau évaporer le solvant pour ensuite déterminer le poids du résidu. Noter le résultat de l'analyse chromatographique des hydrocarbures C34 à C50 ainsi que celui de l'analyse gravimétrique de la fraction F4G ou F4G-sg, mais inscrire le résultat le plus élevé comme étant la fraction F4. **Les résultats de l'analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds obtenus à partir d'échantillons de sol sont très variables. Il ne faut pas additionner le résultat de l'analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds avec celui de la chromatographie en phase gazeuse.**

Note : Si elle est autorisée dans le territoire administratif, il est possible d'effectuer une analyse chromatographique en phase gazeuse à haute température⁵ en plus de l'analyse des hydrocarbures nC10 à nC50 décrite dans la présente méthode pour déterminer la quantité précise d'hydrocarbures plus grands que les hydrocarbures nC34. La fraction F4 correspond alors au résultat de l'ensemble des hydrocarbures supérieurs aux hydrocarbures nC34 mesurés suivant la chromatographie en phase gazeuse à haute température. Cette fraction fait normalement partie de l'approche du 2^e volet. Si elle est suivie, cette méthode donne le résultat de la fraction F4_{CGHT}.

Pour déterminer le degré d'humidité, faire chauffer avec précaution un échantillon de sol de 5 grammes ou plus dans un four à une température variant entre 101 °C et 110 °C jusqu'au lendemain ou jusqu'à l'obtention d'un poids constant. **Le degré d'humidité comprend la perte d'hydrocarbures volatils.**

⁵ À cette fin, il peut être utile de consulter la norme ASTM D6352-98 intitulée «Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography» pour élaborer sur place une méthode de laboratoire.

3. CONSIDÉRATIONS DE SÉCURITÉ

Les essais et analyses menés sur les échantillons dans le cadre de la présente méthode peuvent nécessiter l'utilisation de matériels et de produits dangereux. Toute personne qui utilise cette méthode doit au préalable consulter les autorités appropriées et déterminer les pratiques de santé et de sécurité appropriées en se rapportant à toute exigence réglementaire qui s'applique. Le CCME décline toute responsabilité pour toute blessure ou tout dommage susceptible de survenir dans le cadre ou à la suite de l'une ou l'autre des analyses effectuées.

Cette méthode n'aborde pas l'ensemble des questions de sécurité qui découlent de son utilisation. Veuillez vous reporter aux fiches signalétiques (FS) des réactifs utilisés dans la méthode.

Les hydrocarbures pétroliers sont inflammables et certains éléments des produits pétroliers peuvent présenter d'autres risques pour la santé.

L'essence renferme généralement d'importantes quantités d'hydrocarbures aromatiques qui peuvent être carcinogènes.

Cette méthode indique comment chauffer et sécher les échantillons. Ne pas poser les échantillons contenant des hydrocarbures ou des extraits de solvants directement dans le four puisque cela pourrait causer un incendie ou libérer des vapeurs toxiques. Il est préférable de les sécher à l'air dans une hotte fermée puis de les placer délicatement dans le four après que les vapeurs organiques se sont évaporées.

4. CONTRÔLE DES PERTES ET DE LA CONTAMINATION

Prélever rapidement les échantillons de sol dans des pots en verre à large ouverture dotés d'un couvercle garni de Téflon ou en papier d'aluminium. Remplir entièrement les pots en ne laissant aucun espace libre, puis les transporter dès que possible au laboratoire.

Les récipients en verre, les réactifs et les solvants représentent des sources potentielles de contamination ou de lignes de base élevées. Tous les matériaux doivent être de la meilleure qualité possible. Les récipients en verre devraient être rincés à l'hexane puis séchés à l'air.

Toute substance volatile ou extractible présente des risques d'interférence.

Pour chaque lot d'échantillons, effectuer un essai à blanc avec un pot en verre.

Pour éviter les pertes dans la fraction C6 à C10, effectuer l'extraction au méthanol dans un délai d'au plus 48 heures après la réception des échantillons ou 7 jours depuis leur prélèvement. Pour les fractions C10 à C50, le temps de conservation avant analyse doit être minimisé. L'extraction doit avoir lieu au plus tard 14 jours après la réception des échantillons et les extraits ne doivent pas être conservés plus de 7 jours.

5. PRÉLÈVEMENT, TAILLE, PRÉPARATION ET PESÉE DES ÉCHANTILLONS

Le prélèvement est réalisé par un personnel qualifié, expérimenté en prélèvement et travaillant dans des conditions documentées et normalisées. L'objectif du prélèvement consiste à collecter un ensemble d'échantillons convenant à l'analyse chimique pour évaluer leur conformité aux cibles fixées par le CCME. Puisque les décisions de conformité sont prises en fonction de l'analyse des échantillons, il importe que, avant d'être remis au laboratoire, ces derniers aient été prélevés adéquatement et suivant des critères de contrôle de qualité, et qu'ils soient représentatifs du lieu échantillonné.

De nombreux composés des hydrocarbures pétroliers sont volatils et biodégradables. Prélever les échantillons de sol aussi rapidement que possible dans des pots en verre à large ouverture dotés d'un couvercle garni de téflon ou de papier d'aluminium puis conserver les échantillons à 4 °C le plus tôt possible. Remplir entièrement les pots en laissant un espace minimal entre le couvert et le sol. Utiliser un seul pot par échantillon. Aucun agent chimique de conservation n'est utilisé. Transporter les échantillons au laboratoire le plus tôt possible.

Indiquer clairement sur chaque échantillon la date et l'heure du prélèvement, l'emplacement ou la source de l'échantillon, s'il est instantané ou composé, l'analyse à effectuer ainsi que le nom de la personne qui a prélevé l'échantillon. Utiliser une encre indélébile puis poser l'étiquette sur le contenant en s'assurant qu'elle ne se détachera pas si elle est mouillée ou pendant le transport.

Lorsqu'un échantillon est susceptible de servir d'élément de preuve dans une enquête, la procédure de la chaîne de possession doit être suivie. La chaîne de possession nécessite de faire la preuve que les échantillons n'ont pas été trafiqués à un moment ou à un autre pendant le transport et que les personnes en charge peuvent être identifiées à chaque étape du prélèvement et de l'analyse des échantillons.

Au laboratoire de chimie analytique, prélever quatre sous-échantillons distincts d'un même pot pour effectuer les analyses des hydrocarbures C6 à C10, des hydrocarbures C10 à C50, des hydrocarbures lourds par gravimétrie et du degré d'humidité. La taille de chacun des quatre échantillons doit être d'au moins 5 grammes (poids sec). Le poids total de sol à l'état humide à prendre doit être estimé lorsque le degré d'humidité est inconnu. Prendre note que les sous-échantillons pour l'analyse des BTEX et des HAP sont prélevés à partir du même échantillon.

La manipulation efficace des échantillons nécessite un jugement sûr. La réduction des étapes de manipulation contribue à éviter la perte de composés volatils. La teneur en eau de certains échantillons peut exiger l'emploi de la terre à diatomées comme sorbant d'eau. L'emploi du sulfate de sodium comme dessiccant des échantillons de sol humide pourrait causer une réaction exothermique entraînant la perte des hydrocarbures C10 et d'autres matières volatiles.

Pour minimiser la perte de matières volatiles, s'assurer que la température des échantillons est maintenue à 4 °C au moment de prélever les sous-échantillons à analyser. À l'aide d'une spatule, mélanger très rapidement l'échantillon de façon à le rendre homogène et à réduire au minimum la perte de matières volatiles. Éviter de prélever avec le sol des éléments non représentatifs comme des morceaux de bois ou de pierre.

Si d'autres analyses sont nécessaires à partir des mêmes échantillons, prélever les sous-échantillons à partir des mêmes pots ou effectuer les analyses à partir du même sous-échantillon prélevé pour l'analyse des fractions d'hydrocarbures.

Collecter les échantillons de sol de façon à réduire la manipulation et l'agitation de leur contenu. Si possible, ne pas prélever d'échantillon à partir du sol exposé aux rayons directs du soleil. Pour obtenir un échantillon frais, il peut être nécessaire d'enlever une couche à la surface du sol. L'emploi de contenants hermétiques spécialement conçus pour le prélèvement d'échantillons est recommandé. Enlever toute trace de sol sur le filetage des pots et des flacons pour assurer une fermeture étanche. Les échantillons sont refroidis à une température de 4 °C immédiatement après leur prélèvement. Ils sont conservés à 4 °C ou moins pendant leur transport et jusqu'à ce qu'ils soient analysés. Une température de congélation peut causer le bris des contenants des échantillons qui deviennent inutilisables. Transporter les échantillons au laboratoire le plus vite possible. Il est recommandé de consulter plusieurs documents de référence avant d'élaborer une méthode normalisée de prélèvement qui convienne à la collecte des échantillons [références 5 à 8].

6. ÉLÉMENTS NORMATIFS DE LA MÉTHODE

Les éléments généraux suivants de la méthode sont obligatoires et doivent être exécutés tels quels. D'autres éléments normatifs sont précisés dans les sections portant sur l'analyse des échantillons.

Bien que la méthode soit fondée sur la performance, ce qui permet une certaine flexibilité dans la façon dont elle est réalisée, le laboratoire doit disposer de méthodes opératoires normalisées valides qui décrivent comment la méthode y est suivie. Les laboratoires doivent utiliser un système qualité conforme à l'ISO Guide 25⁶ ou à la norme CAN/CSA-Z753 [9] ou l'équivalent.

La validation des options fondées sur la performance que choisit le laboratoire est réalisée sur des échantillons de référence ayant déjà été validés au préalable par la présente méthode d'analyse.

Seuls les solvants indiqués dans la méthode sont utilisés. Bien que ces solvants puissent ne pas être les meilleurs solvants dans tous les cas, leur utilisation systématique est susceptible de favoriser la comparaison des résultats entre les laboratoires utilisant la présente méthode d'analyse des hydrocarbures du 1^{er} volet.

La validation de la méthode est exécutée et documentée comme indiqué à l'annexe 2.

La taille minimale des échantillons est de 5 grammes (poids sec) pour chaque analyse, à moins que la quantité de sol dans les échantillons soit limitée. Puisque la méthode n'a pas été validée pour les liquides, les boues et les autres types d'échantillon, les échantillons à analyser doivent pouvoir être manipulés et pesés comme un échantillon solide.

Les limites de détection de la méthode sont établies expérimentalement, comme indiqué à l'annexe 3.

Les critères de performance de la chromatographie en phase gazeuse décrites aux sections 10.1 et 11.1 de la méthode doivent être rigoureusement respectés. Des essais inter laboratoires ont confirmé que le non-respect des critères de performance requis pour le contrôle de la qualité diminuent la qualité des données recueillies.

7. ÉLÉMENTS DE LA MÉTHODE FONDÉS SUR LA PERFORMANCE

Les éléments généraux suivants de la méthode sont fondés sur la performance et permettent aux laboratoires de choisir les options de la méthode qui conviennent le mieux à leur situation tout en augmentant l'efficacité de l'analyse et en autorisant des améliorations techniques. D'autres éléments fondés sur la performance sont décrits aux sections 10 and 11.

L'utilisation d'analogues marqués est facultative. Toutefois, les analogues marqués ne doivent servir qu'à déceler des problèmes mécaniques dans le cadre de l'analyse et ne doivent pas servir

⁶ Depuis janvier 2000, la norme ISO 17025 remplace l'ISO Guide 25.

à corriger les données. Un étalon d'injection possible est le 5- α -androstane, qui est souvent utilisé dans les analyses d'identification des produits pétroliers⁷.

Pour les besoins du contrôle de la qualité, le laboratoire choisit les produits pétroliers qui couvrent les gammes de carbones qui s'appliquent ainsi que les produits caractéristiques des échantillons couramment analysés. Ces produits sont utilisés pour confirmer la validité des solutions étalons, de la détermination des limites de détection de la méthode et des temps de rétention pour l'identification des produits. Les critères de contrôle de la qualité pour l'étalonnage et le contrôle de la qualité de la méthode doivent se situer à l'intérieur des limites acceptables avant de réaliser l'analyse et d'en communiquer les résultats.

Si on le souhaite, un seul échantillon peut être prélevé pour l'analyse des hydrocarbures C10 à C50 et des hydrocarbures lourds par gravimétrie, à la condition que, lorsque l'échantillon est séparé pour analyse après extraction, une quantité minimale correspondant à 5g (poids sec) de l'échantillon original soit prélevé pour chacune des analyses.

8. CRITÈRES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

Les critères de contrôle de la qualité qui suivent sont obligatoires et doivent être respectés avant et pendant l'analyse :

Les limites de détection de la méthode (LDM) sont les suivantes :

- | | |
|--|-------------------|
| • Fraction F1, hydrocarbures C6 à C10 | 10,7 mg/kg |
| • Fraction F2, hydrocarbures C10 à C16 | 3,9 mg/kg |
| • Fraction F3, hydrocarbures C16 à C50 | 9,0 mg/kg |
| • Fraction F4G (hydrocarbures lourds) établie à partir de l'huile moteur | 29 mg/kg |

Le calcul des LDM doit être semblable à la procédure de l'ACS, de l'USEPA, du MEF du Québec ou du MOE de l'Ontario. Il ne s'agit pas du seuil de détection des instruments.

Les objectifs de précision du laboratoire en matière de qualité des données consistent en une analyse répétée d'un seul échantillon homogène à des niveaux supérieurs à 10 fois les LDM dans les proportions suivantes :

- | | |
|--|------|
| • hydrocarbures C6 à C10 | 30 % |
| • hydrocarbures C10 à C16 | 20 % |
| • hydrocarbures C16 à C34 | 20 % |
| • hydrocarbures C34 à C50 | 20 % |
| • hydrocarbures lourds par gravimétrie | 30 % |

⁷ Prendre note que le programme d'intégration devra être modifié de façon à éliminer le 5- α -androstane ajouté.

9. ÉCHANTILLONS DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

Les échantillons de contrôle de la qualité du laboratoire décrits dans la présente section sont utilisés pour chaque lot d'au plus 20 échantillons. Les échantillons de contrôle de la qualité sont traités en suivant l'ensemble de la méthode d'analyse, et leurs résultats sont consignés avec l'ensemble des données. Des échantillons de contrôle de la qualité sont à l'essai pour chacune des analyses. Le laboratoire compile les statistiques de contrôle de la qualité pour chaque type d'échantillon de contrôle de la qualité.

Un essai à blanc est réalisé sur tous les appareils avec une solution contenant tous les réactifs mais pas d'échantillon. Les résultats des essais à blanc doivent être inférieurs à la LDM.

Un double de l'échantillon est un deuxième échantillon prélevé dans le même pot qui est traité et analysé de la même façon que le premier échantillon.

Un produit pétrolier sert à la préparation des échantillons artificiellement traités. Il est recommandé de choisir le même produit qui a servi à établir la LDM.

Un échantillon de performance est une solution d'essai à blanc ou un sol propre qui est artificiellement enrichi d'un produit déterminé par le laboratoire et analysé comme s'il s'agissait de n'importe quel échantillon. Les échantillons de performance peuvent également être les échantillons dont les résultats ont été validés au préalable par le SPC-HCP. Les échantillons de performance doivent être récupérés dans une proportion de $\pm 20\%$. Des échantillons de performance sous forme d'essence ou de diesel dans le sol sont également disponibles auprès d'entreprises. On doit cependant les utiliser avec précaution puisque les méthodes utilisées pour les analyser peuvent ne pas être comparables à la présente méthode.

À défaut de procéder comme ci-dessus, les laboratoires peuvent préparer un échantillon artificiellement enrichi en prélevant un deuxième échantillon dans le même pot de collecte et en lui ajoutant un produit particulier défini par le laboratoire. Cet échantillon de performance est ensuite analysé de la même façon que n'importe quel autre échantillon.

On doit encourager le personnel d'échantillonnage à remettre au laboratoire des échantillons de contrôle de la qualité prélevés sur le terrain avec les échantillons à analyser. Les échantillons de contrôle de la qualité *in situ* peuvent être des doubles d'échantillon prélevés sur le terrain ainsi que des échantillons témoins, qui peuvent être des sols d'essai à blanc fournis par le laboratoire, apportés sur le terrain avant d'être ensuite retournés.

10. ANALYSE DES ÉCHANTILLONS – HYDROCARBURES C6 À C10 (FRACTION F1)

10.1 Éléments normatifs

- Analyser les hydrocarbures C6 à C10 par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne chromatographique à faible perte de phase stationnaire composée à 100 % de polydiméthylsiloxane, d'une longueur minimale de 15 m et d'un diamètre maximal de 0,53 mm, l'analyse chromatographique doit séparer le pic nC6 du pic du solvant.
- Analyser les hydrocarbures C6 à C10 après extraction au méthanol.
- S'assurer que le sol est dispersé dans le méthanol.
- Puisque les hydrocarbures légers ne sont pas stables dans les échantillons de sol, s'assurer que l'échantillon est extrait avec le méthanol au plus tard 48 heures après la réception des échantillons ou 7 jours après la collecte des échantillons.
- Le toluène sert d'étalon primaire pour les hydrocarbures C6 à C10.
- Pour les hydrocarbures C6 à C10, le critère de performance obligatoire de l'instrument d'analyse est que les facteurs de réponse des nC6 et nC10 ne dépassent pas 30 % du facteur de réponse du toluène.
- Effectuer l'analyse des BTEX sur un deuxième sous-échantillon ou simultanément, c'est-à-dire en utilisant un séparateur de colonne couplé à un détecteur SM, si l'on croit avoir affaire à des HCP volatils. Sinon, le même extrait peut être utilisé dans la mesure où il ne compromet pas les LDM requises.

10.2 Éléments fondés sur la performance

- La purge et le piégeage constituent la méthode de référence pour les hydrocarbures C6 à C10, mais d'autres méthodes convenables peuvent être utilisées pourvu que leurs données de validation permettent de démontrer qu'elles procurent des données comparables à la méthode de référence⁸.
- Si la méthode de l'espace de tête est utilisée à la place de la purge et du piégeage, il est préférable d'ajouter un sel à l'échantillon dans l'unité d'analyse pour améliorer la récupération des composés aromatiques, qui est reconnue pour être biaisée à la baisse par rapport aux composés aliphatiques dans ce type d'analyse.
- On obtient de meilleurs résultats en minimisant la quantité de méthanol utilisée pour l'analyse tout en utilisant en même temps une quantité suffisante d'échantillon pour atteindre les LDM désirées.

10.3 Réactifs

- Tous les produits chimiques utilisés dans la méthode doivent être de qualité réactif ACS ou de qualité supérieure.

⁸ Les méthodes préconisant l'extraction par du méthanol procurent habituellement une meilleure récupération que la méthode directe de purge et de piégeage, surtout pour le toluène et les xylènes.

- Effectuer l'étalonnage et le marquage des temps de rétention pour l'analyse des hydrocarbures C6 à C10 à l'aide d'un mélange d'environ deux parts égales de toluène et d'hydrocarbures nC6 et nC10 dissous dans le méthanol.
- Les produits utilisés dans la solution étalon ou pour vérifier la linéarité doivent couvrir les intervalles de carbone applicables à l'analyse.
- La détermination de la LDM pour les hydrocarbures C6 à C10 est effectuée expérimentalement à l'aide d'essence ajoutée à un sol propre.

10.4 Procédure d'analyse

- Pour les hydrocarbures C6 à C10, prendre aussi rapidement que possible un échantillon d'au moins 5 grammes (poids sec) tandis qu'il est toujours à 4 °C pour éviter de perdre des composés volatils. Déposer cet échantillon dans un flacon de verre avec capuchon préalablement pesé et le peser. Si les BTEX sont également analysés, il est préférable de peser un deuxième échantillon immédiatement.
- Ajouter rapidement du méthanol en quantité suffisante pour obtenir un rapport de méthanol : matières solides d'environ 2:1 ou plus, puis refermer le flacon. Mélanger le flacon dans un brasseur mécanisé pendant une heure. S'assurer que le sol est bien dispersé dans le méthanol.
- Attendre que les solides se déposent, récupérer le méthanol pour l'analyse, et entreposer une partie de celui-ci à une température de 4 °C pour effectuer, au besoin, une nouvelle analyse.
- Mesurer le volume approprié de méthanol dans un récipient de purge contenant de l'eau propre. Purger l'échantillon dans le chromatographe en phase gazeuse approprié doté d'une colonne composée à 100 % de polydiméthylsiloxane et couplé à un détecteur à ionisation de flamme. Différents volumes de l'extrait de méthanol peuvent être analysés pour obtenir un chromatogramme couvrant l'intervalle de la courbe d'étalonnage, mais la LDM obtenue doit être corrigée en conséquence.
- Intégrer les surfaces des pics du chromatogramme à partir du début du pic nC6 jusqu'au sommet du pic nC10 comme s'il s'agissait d'un seul pic. S'assurer que la dérive de la ligne de base entre les chromatogrammes est prise en compte dans les calculs d'intégration.
- Les caractéristiques suivantes de la chromatographie en phase gazeuse réalisée dans deux laboratoires ont donné une récupération acceptable des hydrocarbures nC6 et nC10.

Colonne :	DB1 (Di 0,25 mm, film 1,0 µm, longueur 60 m)
Gaz vecteur :	Hélium
Hauteur de refoulement :	13 lb/po ² à 35 °C
Écoulement de la colonne :	Pression constante
Température de l'injecteur :	250 °C
Mode d'injection :	Purge et piégeage
	10 minutes de purge
	4 minutes de purge à sec
	6 minutes de désorption, piège Vocarb 4000
Solvant :	Extrait de méthanol dissous dans l'eau
Volume de l'échantillon :	5 mL d'eau

Colonne :	Colonne (Di 0,53mm, film 1,5 µm, longueur 30 m) composée à 100% de polydiméthylsiloxane)
Gaz vecteur :	Hélium
Hauteur de refoulement :	5,0 lb/po ² à 36 °C
Écoulement de la colonne :	7,48 mL/min, écoulement constant recommandé
Température de l'injecteur :	200 °C
Mode d'injection :	Avec/sans division ou directement dans la colonne
Chambre de verre :	Chambre de verre sans division (Di de 4 mm) avec laine de verre silanisée
Purge de l'admission initiale :	Arrêt
Purge de l'admission selon le temps :	0,3 minute
Programme du four :	36 °C pendant 3 minutes, 5 °C par minute jusqu'à 150 °C, 15 °C par minute jusqu'à 240 °C, puis maintien pendant 6 minutes
Température du détecteur :	250 °C (voir section 11.4)
Solvant :	Méthanol
Volume de l'injection :	1 à 2 µL

10.5 Procédure d'étalonnage

- Effectuer l'étalonnage et le marquage des temps de rétention pour l'analyse des hydrocarbures C6 à C10 à l'aide d'un mélange d'environ deux parts égales de toluène et d'hydrocarbures nC6 et nC10 dissous dans le méthanol⁹.
- Avant de commencer l'analyse des hydrocarbures C6 à C10, analyser une courbe d'étalonnage d'au moins 3 points à l'aide du toluène et d'une solution d'essai à blanc. Bien que l'étalonnage repose sur l'intégration des surfaces des pics des chromatogrammes entre les marqueurs de temps de rétention, le pic le plus élevé de la solution étalon doit être plus élevé que le pic le plus élevé de l'échantillon à analyser. Diluer les échantillons de sorte que la hauteur du pic le plus élevé de l'échantillon soit inférieure à la hauteur du pic le plus élevé de la solution étalon. Vérifier l'étalonnage de l'instrument à l'aide de solutions étalons de référence provenant d'une deuxième source.
- La linéarité de la réaction du détecteur est vérifiée à l'aide d'un produit comme de l'essence et de solutions étalons pour un composé. La linéarité ne doit pas dépasser de plus de 15 % chacun des intervalles de carbone étalonnés pour le produit et de 10 % pour les solutions étalons.pour un composé.
- Effectuer au moins une analyse de vérification quotidienne de la solution étalon la moins élevée et de la solution étalon de valeur médiane pour confirmer la stabilité de la courbe d'étalonnage. Refaire l'analyse de la courbe d'étalonnage si la solution étalon la moins élevée dévie de plus de 20 % de la courbe ou si la solution étalon de valeur médiane dévie de plus de 15 % de la courbe d'étalonnage.

⁹ Il est utile de faire préparer par une autre personne un deuxième ensemble de solutions étalons à partir d'un autre échantillon de sol ou de produits chimiques purs. Le deuxième ensemble peut ainsi servir à vérifier les premières solutions étalons après une longue période.

10.6 Calculs

Calcul du facteur de réponse moyen (FR_{moy}) – Pour les solutions étalons de toluène dans chacune des courbes d'étalonnage, calculer un facteur de réponse (FR) et faire la moyenne de ces facteurs de réponse.

$$FR = \frac{A_{tol}}{C_{tol}}$$

où A_{tol} = Surface du pic de toluène pour une solution étalon
C_{tol} = Microgrammes de solution étalon de toluène injectée

Le facteur de réaction moyen est calculé comme suit :

$$FR_{moy} = \frac{\text{somme de chacun des FR}}{\text{nombre de FR additionnés}}$$

Toujours s'assurer d'utiliser les mêmes unités de mesure dans le calcul des FR.

Calcul de la fraction F1 d'hydrocarbures pétroliers C6 à C10 dans un échantillon – Le FR moyen est utilisé comme suit dans le calcul des hydrocarbures C6 à C10 :

$$\text{Hydrocarbures C6 – C10 (mg/kg)} = \frac{S_{C6 - C10} * Vol * F}{FR_{moy} * P_s * Ext}$$

Où S_{C6 – C10} = L'intégration de toutes les surfaces comprises entre le début du pic C6 et le sommet du pic nC10
Vol = Volume de méthanol et de toute quantité d'eau extraite de l'échantillon (en mL)
F = Facteur de dilution appliqué pour porter la hauteur des pics des échantillons et des solutions étalons à un intervalle approprié
FR_{moy} = Facteur de réponse moyen calculé comme ci-dessus
P_s = Poids sec de l'échantillon prélevé (en grammes)
Ext = Volume de l'extrait d'échantillon (méthanol et eau) utilisé pour l'analyse (en mL)

Les BTEX sont analysés séparément. En soustrayant leur résultat du résultat des hydrocarbures C6 à C10, on obtient le résultat de la fraction F1-BTEX.

Prendre note que le volume utilisé (Vol) est celui du méthanol additionné de toute quantité d'eau extraite de l'échantillon. Il est possible de calculer ce volume à partir du volume de méthanol utilisé et du degré d'humidité de l'échantillon calculé de la façon suivante comme indiqué à la section 13 :

$$Vol = \text{Volume de méthanol} + \frac{\text{Poids humide des échantillons} * \text{Degré d'humidité}}{100}$$

11. ANALYSE DES ÉCHANTILLONS – HYDROCARBURES C10 À C50 (FRACTIONS F2, F3 et F4)

11.1 Éléments normatifs

- Analyser les hydrocarbures C10 à C50 par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne chromatographique à faible perte de phase stationnaire composées à 100 % de polydiméthylsiloxane, d'une longueur minimale de 15 m et d'un diamètre maximal de 0,53 mm. Le chromatographe doit séparer le pic nC10 du pic du solvant.
- L'étalon primaire pour les hydrocarbures C10 à C50 est un mélange constitué d'environ une quantité égale de chacun des hydrocarbures normaux nC10, nC16 et nC34.
- Pour les hydrocarbures C10 à C50, le critère de performance obligatoire de l'instrument d'analyse est que le facteur de réponse des hydrocarbures nC50 ne varie pas de plus de 30 % de la moyenne des facteurs de réponse des hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 et que le facteur de réponse de chacun des hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 ne varie pas de plus de 10 % les uns des autres. Ce critère de performance doit être respecté pour tout mode d'injection utilisé dans l'analyse des hydrocarbures et confirmé à tous les jours.
- Utiliser du gel de silice activé à 100 % pour nettoyer les hydrocarbures C10 à C50. Utiliser 0,6 gramme de gel de silice activé à 100 % pour chaque gramme d'échantillon de sol.

11.2 Éléments fondés sur la performance

- Les modes d'injection avec ou sans division, directement dans la colonne, ou autre, sont autorisés, à la condition qu'ils respectent le critère de qualité de la récupération des hydrocarbures C50 décrit à la section 11.1.
- L'extraction avec un appareil soxhlet est la méthode de référence pour les hydrocarbures C10 à C50. Il est toutefois possible d'utiliser une autre méthode d'extraction à la condition que les données de validation attestent que la méthode de substitution procure des données comparables à la méthode de référence.
- D'autres éléments de la méthode, comme l'évaporateur rotatif, le brasseur mécanisé et les fours, peuvent être remplacés à la condition que les critères de contrôle de la qualité décrits à la section 8 soient respectés et que les données de validation attestent de la validité de la nouvelle méthode.

11.3 Réactifs

- Tous les produits chimiques utilisés dans la méthode doivent être de qualité réactif ou supérieure.
- Toutes les solutions étalons de substance chimique individuelle doivent être pures et de la meilleure qualité qui soit. Les hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 sont préparés dans le toluène. L'hydrocarbure nC50 est également préparé dans le toluène mais celui-ci n'est soluble que jusqu'à environ 15 µg/mL.
- Les produits utilisés dans la solution étalon ou pour la vérification de la linéarité doivent couvrir les intervalles de carbone applicables à l'analyse.
- La détermination de la LDM pour les hydrocarbures C10 à C50 est effectuée expérimentalement à l'aide d'un produit diesel altéré ajouté à un sol propre.

- Le gel de silice doit être pur, de calibre 60 à 200 mailles et doit être activé à 100 % en le séchant à plus de 101 °C jusqu'au lendemain. L'utiliser immédiatement.

11.4 Procédure d'analyse

Pour les hydrocarbures C10 à C50, déposer un échantillon de sol d'au moins 5 grammes (poids sec) dans le flacon soxhlet préalablement pesé ou un appareil équivalent. **Si l'échantillon doit être séché, le mélanger avec une quantité suffisante de terre à diatomées jusqu'à ce que le mélange soit fluide.**

- Configurer l'appareil pour extraire l'échantillon avec un solvant 50:50 d'hexane normal et d'acétone dans une proportion solvant:sol sec de 20:1. L'extraction doit se dérouler pendant 16 h à 24 h dans un appareil soxhlet effectuant 4 à 6 cycles l'heure.
- Récupérer le solvant et le faire traverser une colonne de 8 à 9 grammes de sulfate de sodium séché. Rincer le sulfate de sodium avec 5 à 10 mL d'hexane.
- Ajouter 1 à 2 mL¹⁰ de toluène au solvant récupéré dans une cuvette d'évaporation. Évaporer une quantité de solvant correspondant à un volume de 1 à 2 mL. On doit démontrer que les conditions d'évaporation permettent d'éviter la perte des hydrocarbures nC10. À cette étape-ci, il peut être nécessaire de séparer physiquement l'eau.
- Pour le nettoyage au gel de silice, utiliser l'une des deux options qui suivent (sur place ou sur colonne)¹¹.

Option A – Nettoyage sur place au gel de silice

- Ajouter au moins 20 mL d'un mélange 50:50 d'hexane normal et de dichlorométhane au solvant récupéré.
- Ajouter 0,6 gramme de gel de silice activé à 100 % au mélange d'hexane, de dichlorométhane et de toluène pour chaque gramme d'échantillon sec¹². Mélanger ou secouer le mélange pendant au moins 5 minutes, puis récupérer le mélange de solvant.
- Ajouter 1 à 2 mL de toluène au solvant récupéré dans une cuvette d'évaporation. Évaporer jusqu'à un volume résiduel de 1 mL de solvant. S'il est nécessaire de réduire le volume pour respecter la LDM requise, placer le solvant dans un appareil d'évaporation comme un évaporateur rotatif. On doit démontrer que les conditions d'évaporation permettent d'éviter la perte d'hydrocarbures nC10.

¹⁰ Prendre note qu'il est important d'ajouter la plus petite quantité possible de toluène. Si l'on ajoute deux fois 2 mL, il sera alors difficile de réduire le volume à 3 ou 4 mL ou moins.

¹¹ Il est reconnu que l'utilisation du gel de silice peut réduire la valeur nominale du résultat. Prendre soin de s'assurer que seuls les éléments autres que les hydrocarbures restent dans la colonne. Plutôt que d'ajouter du gel de silice au mélange de solvant, il est possible d'utiliser une colonne de 5 grammes de gel de silice. Voir la section 15.1 pour les rares cas où du gel de silice pourrait ne pas être le meilleur choix.

¹² Si l'on évalue que la quantité totale de matières organiques à extraire dépasse 500 mg, on recommande d'enlever une quantité appropriée d'échantillon. Cette façon de procéder empêchera la saturation du gel de silice, qui ne survient qu'avec des échantillons qui contiennent une très grande quantité de matières organiques. Si seulement une partie de l'échantillon est nettoyée, s'assurer que cette dilution est prise en compte dans les calculs.

Option B – Nettoyage au gel de silice sur colonne

- Préparer une colonne de gel de silice pour chaque échantillon. Déposer une petite quantité de laine de verre à la base d'une colonne de verre dont le diamètre intérieur est d'environ 15 à 20 mm, puis bourrer la colonne à sec avec $5,0 \pm 0,2$ grammes de gel de silice activé à 100 %. Ajouter environ 1 cm de sulfate de sodium anhydre au-dessus du gel de silice. Les dimensions de la colonne doivent faire en sorte que l'épaisseur du lit de gel de silice dépasse 20 mm. Nettoyer et mouiller la colonne en éluant au moins 10 mL d'un mélange 50:50 d'hexane et de dichlorométhane à travers la colonne. Ne pas recueillir cet éluant.
- Déposer une quantité mesurée de l'extrait dans une colonne de gel de silice¹³. Recueillir la totalité de cet éluant provenant de la colonne de silice dans une cuvette d'évaporation. Attendre que le niveau de solvant descende en-dessous de la partie supérieure du lit de silice, puis éluer la colonne avec au moins 20 mL d'un mélange 50:50 d'hexane et de dichlorométhane.
- Au besoin, ajouter 1 à 2 mL de toluène au solvant récupéré puis, à l'aide d'un évaporateur rotatif ou d'un autre type d'appareil d'évaporation, concentrer celui-ci à un volume d'environ 2 à 5 mL. Transférer une quantité mesurée de l'extrait dans un plus petit flacon, puis le concentrer davantage à un volume de 2 mL, ou à un volume final plus grand s'il y a lieu. On doit démontrer que les conditions d'évaporation permettent d'éviter la perte d'hydrocarbures nC10.
- Si l'extrait n'est pas analysé immédiatement par chromatographie, transférer l'extrait dans un flacon et le conserver à l'obscurité à une température de 4 °C ou moins. Laisser l'extrait revenir à la température de laboratoire avant de procéder à son analyse par chromatographie en phase gazeuse.
- Intégrer la surface des pics du chromatogramme à partir du sommet du pic nC10 au sommet du pic nC16, du sommet du pic nC16 au sommet du pic nC34 puis du sommet du pic nC34 au sommet du pic nC50. Si le tracé du chromatogramme retourne à la ligne de base à la fin de la fraction C34 et que l'on ne s'attend pas à trouver d'hydrocarbures plus lourds, l'analyse des échantillons prend alors fin à cette étape-ci¹⁴. Vérifier si le tracé du chromatogramme retourne à la ligne de base¹⁵ à la fraction nC50 pour savoir si une analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds est nécessaire. S'assurer que la dérive de la ligne de base attribuable à la perte de phase stationnaire entre les chromatogrammes est prise en compte dans l'intégration, que ce soit en soustrayant l'essai à blanc ou en compensant par l'ajout de phase stationnaire dans la colonne.
- Les caractéristiques suivantes de la chromatographie en phase gazeuse réalisée dans deux laboratoires ont donné une récupération acceptable des hydrocarbures nC50.

¹³ Le nettoyage au gel de silice vise à enlever de manière naturelle et sélective les matières organiques polaires présentes sans enlever la plupart des hydrocarbures pétroliers. Il est reconnu que cette méthode peut enlever dans une certaine mesure certains hydrocarbures pétroliers et leurs produits de dégradation. Toutefois, un rinçage adéquat de la colonne de gel de silice permet de minimiser ces pertes. Voir la section 15.1 pour les rares cas où du gel de silice pourrait ne pas être le meilleur choix.

¹⁴ On doit faire appel dans ce cas à notre jugement professionnel ainsi qu'aux renseignements connus sur les échantillons pour assurer un résultat correct.

¹⁵ Nota : «retourne à la ligne de base» signifie : moins de 5 % de l'«enveloppe» totale des hydrocarbures C10 à C50 est éluee après le temps de rétention C50 par rapport à la solution d'essai à blanc.

Colonne :	DB1ht (Di 0,32 mm, film 0,1 µm, longueur 30 m)
Gaz vecteur :	Hydrogène
Hauteur de refoulement :	18,4 lb/po ² à 40 °C
Écoulement de la colonne :	9,96 mL/min à 40 °C, écoulement constant
Température de l'injecteur :	300 °C
Température du détecteur :	340 °C
Mode d'injection :	Chambre de verre avec/sans division (Di de 4 mm) avec laine de verre silanisée
Solvant :	Toluène
Volume d'injection	2 µL
Programme du four :	40 °C pendant 1 minute, 15 °C par minute jusqu'à 340 °C, puis maintien pendant 20 minutes
Colonne :	SPB1 (Di 0,53 mm, film 0,15 µm, longueur 15 m)
Gaz vecteur	Hélium
Hauteur de refoulement :	2,7 lb/po ² à 35 °C
Écoulement de la colonne :	7,6 mL/min à 35 °C
Température de l'injecteur :	35 °C
Température du détecteur :	320 °C
Mode d'injection :	Directement dans la colonne
Solvant :	Hexane
Volume d'injection :	1 µL
Programme du four :	35 °C pendant 2 minutes, 30 °C par minute jusqu'à 300 °C, maintien pendant 10 minutes

11.5 Procédure d'étalonnage

- Effectuer l'étalonnage et le marquage des temps de rétention pour les hydrocarbures C10 à C50 en utilisant trois quantités égales (en poids) d'hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 dissous dans le toluène¹⁶.
- Une solution d'hydrocarbures nC50 dans le toluène est utilisée comme étalon du temps de rétention et du facteur de réponse pour les hydrocarbures C10 à C50.
- Avant de commencer l'analyse des hydrocarbures C10 à C50, analyser une courbe d'étalonnage d'au moins 3 points à l'aide des hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 et d'une solution d'essai à blanc. Bien que l'étalonnage repose sur l'intégration des surfaces des pics des chromatogrammes entre les marqueurs de temps de rétention, le pic le plus élevé de la solution étalon doit être plus élevé que le pic le plus élevé de l'échantillon à analyser. Diluer les échantillons de sorte que la hauteur du pic le plus élevé de l'échantillon soit inférieure à la hauteur du pic le plus élevé de la solution étalon.
- Vérifier la linéarité de la réaction du détecteur à l'aide d'un produit comme le diesel ou l'huile moteur et de solutions étalons contenant un seul composé. La linéarité ne doit pas

¹⁶ Note : Du point de vue des méthodes de laboratoire, il est préférable de faire correspondre les solvants des solutions d'étalonnage aux extraits utilisés. Les exigences de solubilité peuvent toutefois nécessiter que les solutions étalons soient préparées dans un solvant puis diluées dans un autre, c'est-à-dire que les solutions étalons de nC34 peuvent être préparées avec du cyclohexane pour être ensuite diluées dans le toluène avec les autres extraits.

dépasser de plus de 15 % chacun des intervalles de carbone étalonnés pour le produit et de 10 % pour les solutions étalons contenant une seule concentration.

- Effectuer au moins une analyse de vérification quotidienne de la solution étalon la moins élevée et de la solution étalon de valeur médiane pour confirmer la stabilité de la courbe d'étalonnage. Refaire l'analyse de la courbe d'étalonnage si la solution étalon la moins élevée dévie de plus de 20 % de la courbe ou si la solution étalon de valeur médiane dévie de plus de 15 % de la courbe d'étalonnage.

11.6 Calculs

Calcul du facteur de réponse moyen (FR_{moy}) – Pour chacune des solutions étalons d'alcane (nC10, nC16 et nC34) dans chacune des analyses de la courbe d'étalonnage d'au moins 3 points, calculer un facteur de réponse (FR) et faire la moyenne de l'ensemble de ces facteurs de réponse. À titre d'exemple, pour une courbe d'étalonnage de 5 points, la moyenne est établie sur 15 facteurs de réponse.

Chacun des FR est calculé comme suit :

$$FR = \frac{A_{n-alc}}{C_{n-alc}}$$

Où A_{n-alc} = surface du pic de chaque n-alcane
 C_{n-alc} = concentration de chacune des solutions étalons de n-alcane

Le facteur de réponse moyen est calculé comme suit :

$$FR_{moy} = \frac{\text{somme de chacun des FR}}{\text{nombre de FR additionnés}}$$

Toujours s'assurer d'utiliser les mêmes unités de mesure dans le calcul des FR.

Calcul des hydrocarbures dans un échantillon – Le FR moyen est utilisé comme suit dans le calcul de chacun des intervalles C10 à C16, C16 à C34 et C34 à C50.

F2

$$\text{Hydrocarbures C10-C16 (mg/kg)} = \frac{S_{C10-C16} * Vol * F}{FR_{moy} * P_s}$$

Si le naphthalène est analysé, on soustrait leur résultat de celui de la fraction F2 que l'on désigne par F2_{-naph}.

F3

$$\text{Hydrocarbures C16-C34 (mg/kg)} = \frac{S_{C16-C34} * Vol * F}{FR_{moy} * P_s}$$

Si les HAP (phénanthrène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène et pyrène) sont

analysés, on soustrait leur résultat de celui-ci pour obtenir le résultat de la fraction F3 que l'on désigne par F3-PAH.

F4 Nota : Voir le deuxième paragraphe de la section 2 pour savoir si c'est le présent résultat ou celui de l'analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds désigné par F4G que l'on utilise pour la fraction F4.

$$\text{Hydrocarbures C34-C50 (mg/kg)} = \frac{S_{C34-C50} * Vol * F}{FR_{moy} * P_s}$$

Où :

Surface _{C10-C16}	=	L'intégration de toutes les surfaces comprises entre le sommet du pic C10 et le sommet du pic nC16
Surface _{C16-C34}	=	L'intégration de toutes les surfaces comprises entre le sommet du pic C16 et le sommet du pic nC34
Surface _{C34-C50}	=	L'intégration de toutes les surfaces comprises entre le sommet du pic C34 et le sommet du pic nC50
Vol	=	Volume final de l'extrait de l'échantillon (en mL)
F	=	Facteur de dilution appliqué pour porter la hauteur des pics des échantillons et des solutions étalons à un intervalle approprié
FR _{moy}	=	Facteur de réaction moyen calculé comme ci-dessus
P _s	=	Poids sec de l'échantillon prélevé (en grammes)

12. ANALYSE DES ÉCHANTILLONS – HYDROCARBURES LOURDS PAR GRAVIMÉTRIE (FRACTION F4G)

12.1 Éléments normatifs

- On utilise comme solvant un mélange 50:50 de n-hexane et d'acétone.
- Le résultat final de l'analyse est gravimétrique.

12.2 Éléments fondés sur la performance

- L'extraction avec un appareil soxhlet est la méthode de référence pour l'analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds, mais d'autres méthodes d'extraction appropriées peuvent être utilisées à la condition que les données de validation démontrent qu'elles fournissent des données comparables à celles de la méthode de référence.

12.3 Réactifs

- Tous les produits chimiques utilisés dans la méthode doivent être de qualité réactif ou supérieure.
- La LDM pour l'analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds est définie expérimentalement à l'aide d'une huile moteur non détergente de type 30 ajoutée à un sol propre.
- Le gel de silice doit être pur, de calibre 60 à 200 et doit être activé à 100 % en le séchant à plus de 101 °C jusqu'au lendemain. L'utiliser immédiatement.

12.4 Procédure d'analyse

- Prélever un échantillon d'au moins 5 grammes (poids sec) pour l'analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds et le déposer dans le flacon d'un appareil soxhlet ou d'un appareil d'extraction équivalent.
- Configurer l'appareil pour extraire l'échantillon avec un solvant 50:50 d'hexane normal et d'acétone dans une proportion solvant:sol sec de 20:1. L'extraction doit se dérouler pendant 16 h à 24 h dans un appareil soxhlet effectuant 4 à 6 cycles l'heure.
- Récupérez le solvant dans une cuvette d'aluminium préalablement pesée, puis l'évaporer dans une hotte fermée. L'évaporer davantage dans un four à une température comprise entre 101 °C et 110 °C pour enlever l'eau et les hydrocarbures légers. Ne pas mettre au four des échantillons contenant des hydrocarbures volatils avant d'avoir d'abord évaporé les composés volatils.
- Refroidir à un poids constant dans un dessiccateur, puis peser à une précision de 0,0001 gramme ou mieux.
- Calculer les hydrocarbures lourds analysés par gravimétrie. **Si le résultat correspond à 50 % ou moins du critère du SPC-HCP applicable au type de sol et à l'utilisation du sol, s'ils sont connus de l'analyste, arrêter l'analyse puis consigner le résultat.**
- Si la séparation des matières polaires et non polaires est souhaitée ou requise, dissoudre à nouveau l'extrait dans la cuvette d'aluminium avec une solution 50:50 de dichlorométhane et d'hexane. Ajouter le gel de silice activé à 100 % à la solution dans une proportion de 0,6 gramme par gramme d'échantillon. Mélanger ou secouer le mélange pendant au moins 5 minutes. Cette technique de nettoyage au gel de silice ne peut être réalisée qu'une seule fois pour chaque échantillon. **Mise en garde :** La capacité de nettoyage du gel de silice est limitée pour les sols à fortes concentrations de matières organiques.
- Récupérer le solvant dans une cuvette d'aluminium préalablement pesée, puis l'évaporer dans une hotte fermée. L'évaporer davantage dans un four à une température comprise entre 101 °C et 110 °C.
- Refroidir à un poids constant dans un dessiccateur puis peser à une précision de 0,0001 gramme ou mieux.
- Calculer les hydrocarbures lourds traités aux gel de silice analysés par gravimétrie.

12.5 Procédure d'étalonnage

- Utiliser des poids de classe S pour vérifier l'étalonnage de la balance utilisée pour l'analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds.

12.6 Calculs

Pour calculer les hydrocarbures lourds analysés par gravimétrie (HLG), la fraction F4G, avec ou sans traitement au gel de silice, F4G-sg, utiliser l'équation qui suit. Tous les poids mesurés doivent être corrigés en fonction du poids à vide des appareils de laboratoire.

$$\text{HLG (mg/kg)} = \left(\frac{P_x(g)}{P_s(g)} \right) * 10^6$$

Où P_x = poids de l'extrait après séchage
 P_s = poids sec de l'échantillon

$$\text{HLG après silicagel (mg/kg)} = \left(\frac{P_{gs}(g)}{P_s(g)} \right) * 10^6$$

Où P_{gs} = poids de l'extrait après le traitement au gel de silice et le séchage
 P_s = poids sec de l'échantillon

Le résultat de l'analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds, la fraction F4G, **doit** remplacer le résultat de la fraction F4 s'il est supérieur à la valeur obtenue par chromatographie en phase gazeuse pour les hydrocarbures nC34 à nC50 extraits comme indiqué à la section 11.2. Les deux résultats des HLG et de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse sont cependant consignés. Voir également la note du deuxième paragraphe de la section 2.

13. ANALYSE DES ÉCHANTILLONS – DÉTERMINATION DU DEGRÉ D'HUMIDITÉ

13.1 Éléments normatifs

- L'échantillon est séché au four à une température comprise entre 101 °C et 110 °C. Prendre note que la détermination du degré d'humidité porte sur la perte en eau ainsi que la perte en hydrocarbures volatils.

13.2 Éléments fondés sur la performance

- Aucun

13.3 Réactifs

- Aucun

13.4 Procédure d'analyse

- Déposer au moins 5 grammes d'échantillon dans une cuvette d'aluminium préalablement pesée ou un appareil similaire pour la détermination du degré d'humidité et peser l'échantillon à une précision de 0,01 gramme ou mieux.
- Évaporer l'humidité et les autres matières volatiles dans une hotte fermée, si nécessaire, puis chauffer l'échantillon dans un four à une température comprise entre 101 °C et 110 °C jusqu'au lendemain ou jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Ne pas mettre des échantillons contenant des hydrocarbures volatils directement dans le four sans avoir au préalable fait évaporer les matières volatiles.
- Déposer l'échantillon dans un dessiccateur où il est refroidi à la température de la pièce durant 30 minutes ou plus.
- Peser l'échantillon sur une balance avec une précision de 0,01 gramme ou mieux.

13.5 Procédure d'étalonnage

- Utiliser des poids de classe S pour vérifier l'étalonnage de la balance utilisée.

13.6 Calculs

Calculer le degré d'humidité à partir de la perte en poids en appliquant l'équation suivante. Prendre note que tous les poids doivent être corrigés en fonction du poids à vide du récipient de l'appareil de laboratoire.

$$\text{Humidité (\%)} = \left(\frac{S_1(g) - S_2(g)}{S_1(g)} \right) * 100 \%$$

Où S_1 = poids de l'échantillon avant le séchage, en grammes
 S_2 = poids de l'échantillon après le séchage, en grammes

Calculer le poids sec à l'aide de l'équation suivante pour les besoins des autres équations requises dans le calcul des hydrocarbures :

$$P_s (g) = P_t \left(1 - \frac{\text{Humidité (\%)}}{100} \right)$$

Où P_s = poids sec de l'échantillon, en grammes
 P_t = poids de l'échantillon retiré du pot, en grammes

14. COMMUNICATION DES RÉSULTATS

Pour l'analyse des hydrocarbures pétroliers du 1^{er} volet, mentionner chacun des éléments suivants dans chaque rapport d'analyse.

Les résultats de l'analyse des hydrocarbures exprimés en mg/kg (**poids sec**) pour :

- La fraction FI_{BTEX} = les hydrocarbures C6 à C10 – les BTEX;
- La fraction F2 = les hydrocarbures C10 à C16 ou la fraction F2_{naph}, si l'on a mesuré et soustrait le naphthalène de la fraction F2;
- La fraction F3 = les hydrocarbures C16 à C34 ou la fraction F3_{PAH}, les hydrocarbures C16 à C34 – les HAP (s'ils ont été analysés);
- La fraction F4 = les hydrocarbures C34 à C50;
- La fraction F4G = les hydrocarbures lourds analysés par gravimétrie (si le tracé du chromatogramme ne retourne pas à la ligne de base à C50). Nota : Le résultat de la chromatographie en phase gazeuse **des deux fractions** F4G et F4 doit être communiqué avec une note indiquant que la fraction la plus élevée est celle qui est retenue dans le cadre de la méthode du 1^{er} volet du SPC-HCP;
- La fraction F4G_{sg}, si l'on a nettoyé la fraction F4G avec le gel de silice;
- Le degré d'humidité;
- Si cela est requis, l'opinion d'un professionnel quant à la nature du produit pétrolier analysé (essence, diesel, pétrole brut, etc.) en fonction des profils et des temps de rétention des produits ainsi que de l'expérience de l'analyste. Lorsqu'elles font partie d'un rapport, les opinions et les interprétations doivent être soigneusement distinguées des résultats de l'analyse. Le laboratoire doit montrer clairement les faits sur lesquels reposent les opinions et les interprétations fournies par l'analyste;
- L'affirmation selon laquelle le laboratoire est disposé à fournir sur demande les données relatives aux échantillons du contrôle de la qualité;
- L'évaluation selon laquelle les critères de contrôle de la qualité définis aux sections 10.1, 10.5, 11.1 et 11.5 sont respectés (oui ou non);
- L'affirmation selon laquelle la méthode n'a pas été modifiée d'une façon ou d'une autre dans l'analyse des échantillons. Dans le cas contraire, fournir les explications détaillées des modifications apportées à la méthode;
- La quantité totale de carbone organique a-t-elle été analysée? Si oui, exprimer le résultat en mg/kg de carbone (voir section 15);
- Un modèle de rapport d'analyse des hydrocarbures pétroliers établi par le CCME figure à l'annexe 4.

15. CAS PARTICULIERS

La présente section vise à fournir de l'aide lorsque des situations particulières font en sorte que la méthode de référence du SPC-HCP ne peut être suivie intégralement.

La composition des sols varie beaucoup, depuis des sols à forte teneur en argile lourde jusqu'aux sols à teneur très élevée en matières organiques. Bien que le jugement de l'organisme de réglementation et des experts dans la gestion du site au nom des propriétaires soient d'une

importance capitale, on trouvera dans la présente section certains conseils qui témoignent de situations où l'analyste doit faire appel à son jugement professionnel et à son expérience pour résoudre certains types de problèmes. Pour arriver à un résultat d'analyse «véridique» des hydrocarbures pétroliers, on doit tenir compte des interférences provenant du carbone organique d'origine naturelle ainsi que des techniques d'amendement du sol. Plusieurs exemples sont fournis de façon à illustrer les difficultés que peut devoir surmonter l'analyste.

15.1 Sols à forte teneur en carbone organique

Les sols contenant une grande quantité de carbone organique peuvent aboutir à de faux résultats positifs. Cette situation peut se produire lors de l'extraction d'un sol à forte teneur en carbone organique pour la fraction des hydrocarbures C10 à C50. Le chromatogramme contient alors des pics qui peuvent ressembler à des hydrocarbures. Dans ce cas, il est recommandé d'analyser l'extrait à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse pour confirmer la présence d'hydrocarbures. Une autre façon de procéder consiste à prélever un échantillon dans un sol dont on sait qu'il est exempt de toute contamination. Ce deuxième échantillon ou cet échantillon d'essai à blanc est extrait de la même façon que l'échantillon possiblement contaminé. Après l'analyse, on compare les deux chromatogrammes. Si cela est possible, on soustrait le chromatogramme de l'échantillon à blanc du chromatogramme de l'échantillon possiblement contaminé, soit en comparant visuellement les deux chromatogrammes ou à l'aide d'un ordinateur¹⁷. Si le résultat de l'échantillon de l'essai à blanc est semblable à celui de l'échantillon possiblement contaminé, on doit alors conclure que ce dernier ne contient aucun hydrocarbure.

Si tout indique que des hydrocarbures sont présents, la meilleure façon de procéder peut être d'effectuer l'analyse sans recourir au nettoyage avec le gel de silice pour les échantillons possiblement contaminés et pour des échantillons non contaminés d'un même type de sol qui auront été prélevés dans un site environnant. En soustrayant le sol de l'essai à blanc, on obtiendra une estimation de la quantité d'hydrocarbures présents dans les autres échantillons. En règle générale, d'autres indices, comme une odeur particulière ou un cas formel de déversement sur le site, permettent de conclure à une contamination par les hydrocarbures. De plus, il est recommandé de mesurer la quantité de matières organiques présente dans les sols à forte teneur en carbone organique. À titre indicatif, différentes techniques sont fournies en référence [10]. Les méthodes qui recourent à une fournaise Leco (ou l'équivalent) sont reconnues pour leur fiabilité [11].

15.2 Sols biorestaurés avec du fumier

Les sols qui ont été biorestaurés avec du fumier peuvent afficher des résultats plus élevés que prévu. Les sols non contaminés traités avec du fumier peuvent afficher des résultats de l'ordre de 80 à 3000 mg/kg, en fonction de la date à laquelle le fumier a été ajouté. Dans ce cas, il est essentiel de comparer les résultats d'un site de contrôle non contaminé avec les résultats des sites contaminés. Il est alors nécessaire que les sites contaminé et non contaminé soient analysés en suivant la même méthode.

¹⁷ La soustraction par ordinateur n'est possible que si les temps de rétention ne sont pas modifiés, ce qui est susceptible de se produire lorsque les deux échantillons ne sont pas analysés le même jour.

15.3 Sols contenant des hydrocarbures dégradés

Le pétrole brut ainsi que les hydrocarbures partiellement altérés ou dégradés peuvent contenir d'importantes quantités de composés polaires. Il est presque impossible de déterminer le degré d'altération sans recourir à une analyse approfondie du sol. En règle générale, le nettoyage au gel de silice, s'il est effectué correctement, permet d'enlever la plupart des composés polaires. Ce nettoyage offre toutefois l'inconvénient de diminuer le résultat de l'analyse. Une évaluation du degré d'altération peut être obtenue en laboratoire en altérant un produit pétrolier similaire ou du pétrole brut. On peut évaluer l'impact du nettoyage avec le gel de silice en analysant par chromatographie en phase gazeuse une partie de l'échantillon avant et après le nettoyage.

Toutefois, toutes les matières polaires ne sont pas éliminées dans une colonne de chromatographie en phase gazeuse. De façon à obtenir une estimation raisonnable de la contamination, il peut être à nouveau utile de comparer l'analyse du sol contaminé avec l'analyse d'un sol non contaminé de même type prélevé dans un endroit avoisinant. Les deux sols doivent être analysés sans le nettoyage au gel de silice. En soustrayant le résultat de l'analyse du sol «propre» du résultat de l'analyse du sol contaminé, il est possible d'obtenir une estimation de la contamination.

16. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Ministère de l'Environnement du Québec. *Détermination des composés organiques volatils dosage par Purge and Trap couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse*. Méthode MA 400 - COV 1.0, Gouvernement du Québec, 1999.
2. Ministère de l'Environnement de l'Ontario. *The Determination of Volatile Organohalides and Hydrocarbons in Sediments, Sludges and Kiln Dusts by Headspace Capillary Gas Chromatography (GC)*. Méthode LFHS/S-E3254A, 1994.
3. U.S. Environmental Protection Agency. *Test Methods for Evaluating Solid Waste*. Révision 4, Méthodes 5030, 8000, 8015, 8260B, EPA SW-846, 1995.
4. British Columbia Ministry of Environment. *Analytical Method for Contaminated Sites - Calculation of Light and Heavy Extractable Petroleum Hydrocarbons in Solids or Water (LEPH & HEPH). CSR - Analytical Method 6 et Calculation of Volatile Petroleum Hydrocarbons in Solids and Water (VPH). CSR-Analytical Method 5*. B.C. Ministry of Environment, Lands and Parks, Pollution Prevention and Remediation Branch, Victoria, Colombie-Britannique, 12 août 1999.
5. Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME). *Guidance Manual on Sampling Analysis and Data Management for Contaminated Sites*. Vol. 1, 1993, 79 p. (Pour consulter le catalogue des publications du CCME et commander un document, visiter l'adresse http://www.ccme.ca/pdfs/cat_eng.pdf.)
6. U.S. Environmental Protection Agency. *Description and Sampling of Soils, A Field Pocket Guide*. EPA/625/12-91-002, novembre 1991.
7. American Society for Testing and Materials. *Standard Practice for Sampling Waste and Soils for Volatile Organics*. D4547-98, ASTM, West Conshohocken, PA, 1998. (Pour commander la norme, visiter l'adresse <http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/STORE/store.htm?E+mystore>.)
8. Massachusetts Bureau of Waste Site Cleanup. *Preservation Techniques for Volatile Organic Compound (VOC) Soil Sample Analyses*. (Document disponible gratuitement en format PDF à l'adresse <http://www.state.ma.us/dep/bwsc/files/soilpres.htm>.)
9. Association canadienne de normalisation. *Requirements for the Competence of Environmental Laboratories*. Norme CAN/CSA-Z753, 1995.
10. American Society of Agronomy et Soil Science of America. *Methods of Soil Analysis, Part 2 - Chemical and Microbiological Properties*. 2^e éd. Madison, WI, 1982, p. 539-579.
11. Ministère de l'Environnement de l'Ontario. *Determination of Total Carbon in Soil and Sediments by the Leco Carbon Analyzer*. Laboratory Services Branch, Méthode CARBONTC-E3142A, 12 juin 1997. (Pour obtenir un exemplaire, contacter Cammy L Mack au [416] 235-6005.)

ANNEXE 1 – MEMBRES DU GROUPE CONSULTATIF TECHNIQUE DES MÉTHODES D'ANALYSE (GCTMA)

Les membres du Groupe consultatif technique des méthodes d'analyse (GCTMA) du CCME dont la liste figure ci-après ont participé à l'établissement et à la validation de la méthode.

Richard Turle	Environnement Canada (président du GCTMA)
Renée Gauthier	Ministère de l'Environnement du Québec
Scott Hannam	ASL Analytical Service Laboratories
George Kanert	Ministère ontarien de l'Environnement
Abdel Kharrat	Alberta Research Council
Don Laberge	Envirotest Laboratories (représentant de l'ACLAE)
Todd Arsenaault	Ministères de l'Environnement et des Gouvernements locaux du Nouveau-Brunswick
Tim Munshaw	Philip Analytical (représentant de l'IAETL)
Carol Drury	Shell Canada (représentante de l'industrie pétrolière)
Ileana Rhodes	Equilon Enterprises LLC (représentante de l'industrie pétrolière)
François Messier	CEAEQ, Ministère de l'Environnement du Québec
Dave Morse	Ministère ontarien de l'Environnement
Peter Fowlie	Cornerstone Science

ANNEXE 2 – VALIDATION DE LA MÉTHODE

La validation de la méthode du CCME pour l'analyse des hydrocarbures pétroliers du 1^{er} volet dans le sol doit être effectuée aux niveaux suivants :

- utilisation de la méthode acceptée, tel que prescrit par le CCME;
- validation de la méthode ou des options choisies par le laboratoire;
- validation du travail effectué par les membres du personnel du laboratoire;
- validation de chacun des ensembles de données.

Utilisation de la méthode acceptée, tel que prescrit par le CCME

La présente méthode d'analyse sert de méthode de référence pour l'analyse chimique des hydrocarbures pétroliers dans le sol requise par le SPC relatif aux HCP. Cette méthode a été établie pour fournir des données plus uniformes que les données obtenues par le passé en suivant différentes méthodes d'analyse des hydrocarbures. Tous les éléments normatifs ou obligatoires de la méthode doivent être effectués tels quels. Les options choisies à titre d'éléments de la méthode fondés sur la performance doivent être validés. L'ensemble des critères de contrôle de la qualité décrits à la section 8 doivent être respectés.

Validation de la méthode ou des options choisies par les laboratoires

Chaque laboratoire valide d'abord la méthode du SPC-HCP ainsi que les options choisies dans la méthode afin d'établir la preuve que la méthode choisie permet d'obtenir des résultats acceptables dans les conditions qui prévalent dans le laboratoire. Cette preuve comprend les éléments suivants.

- On doit démontrer que les instruments permettent d'atteindre les réponses prescrites pour le toluène, les hydrocarbures nC6, nC10, nC16, nC34 et nC50, tel que prescrit par la méthode de référence. Les essais interlaboratoires ont démontré qu'il est essentiel d'obtenir les réponses prescrites du chromatographe pour obtenir de bons résultats d'analyse des échantillons.
- La linéarité du chromatographe doit être démontrée.
- La comparabilité des options choisies dans la méthode doit être démontrée au moins une fois avant de procéder à l'analyse et elle doit être effectuée sur au moins quatre échantillons de référence. Les échantillons de référence doivent être analysés d'abord en suivant précisément la méthode de référence du SPC-HCP puis en répétant à trois reprises la méthode avec chacune des options choisies. Les données obtenues pour les deux méthodes ne doivent pas varier de plus de 20 % pour tous les échantillons.
- La précision de l'analyse est évaluée par l'obtention d'une récupération acceptable de chaque fraction d'hydrocarbures à partir des échantillons validés au préalable par la méthode de référence du CCME, par l'entremise de contrôles interlaboratoires en suivant la méthode du CCME ainsi que des activités d'agrément et d'accréditation, lorsque celles-ci sont disponibles.
- Les limites de détection de la méthode doivent être établies de façon expérimentale comme indiqué à l'annexe 3 et doivent respecter les critères définis à la section 8.
- La précision de l'analyse des échantillons de sol ainsi que des échantillons artificiellement traités doit se situer à l'intérieur des objectifs de qualité définis à la section 8.

Validation du travail effectué par les membres du personnel du laboratoire

Tous les analystes qui exécutent la méthode doivent démontrer leur aptitude à obtenir des données comparables dans l'analyse réussie des échantillons de référence.

Validation de chaque ensemble de données

Chaque ensemble de données doit être validé en analysant un ensemble d'échantillons de contrôle de la qualité avec le lot d'échantillons à analyser. L'analyse des échantillons de contrôle de la qualité doit respecter les critères de contrôle établis par le laboratoire.

ANNEXE 3 – LIMITE DE DÉTECTION DE LA MÉTHODE

Au moins une fois par an, ou lorsqu'une modification importante est apportée à la méthode ou aux instruments utilisés, et avant de procéder à l'analyse des échantillons, le laboratoire détermine de façon expérimentale la limite de détection de la méthode (LDM) d'analyse. La LDM doit respecter les critères décrits à la section 8.

La LDM décrite dans la présente méthode est conforme aux programmes de la CAEAL, de l'USEPA ainsi que du MISA de l'Ontario. Il s'agit d'une limite de détection de la méthode dans la mesure où elle intègre tous les aspects de la méthode d'analyse, notamment l'extraction, la concentration et la quantification. Il ne s'agit pas simplement d'un seuil de détection des instruments de laboratoire.

- Pour la fraction F1 des hydrocarbures C6 à C10, on détermine la LDM à l'aide d'un sol contaminé ou artificiellement enrichi et de l'essence en proportion de 50 à 200 mg/kg. La même LDM est appliquée à la fraction F1-BTEX.
- Pour les fractions F2 des hydrocarbures C10 à C16, F3 des hydrocarbures C16 à C34, et F4 des hydrocarbures C34 à C50, on détermine la LDM à l'aide d'un sol contaminé ou artificiellement enrichi avec du diesel altéré en proportion de 20 à 100 mg/kg. Les résultats de chacune des trois fractions sont additionnés et c'est ce résultat qui est appliqué à chacune des trois fractions. Bien que pratique, cette façon de procéder n'est pas précise pour chacune des trois fractions. La même LDM est appliquée aux fractions F2-PAH et F3-PAH.
- Pour la fraction F4 des hydrocarbures lourds analysés par gravimétrie, on détermine la LDM à l'aide d'un sol contaminé ou artificiellement enrichi avec une huile moteur non détergente de qualité 30 en concentration de 2 000 à 10 000 mg/kg. La détermination de la LDM doit comprendre le nettoyage au gel de silice, c'est-à-dire les étapes à suivre pour la fraction F4G_{sg}. La même LDM est appliquée au paramètre de la fraction F4G.

Dans chacun des cas ci-dessus, on détermine la LDM par la réalisation d'au moins 7 mesures distinctes sur le sol contaminé ou artificiellement enrichi. On calcule l'écart-type des essais. La LDM est la valeur statistiquement différente de zéro dans l'intervalle de confiance de 99 %.

ANNEXE 4 – MODÈLE DE RAPPORT D'ANALYSE DES HYDROCARBURES PÉTROLIERS DU CCME

Renseignements en en-tête servant à identifier le laboratoire et l'échantillon

Nom et adresse du laboratoire :

Nom et adresse du client :

Numéro de rapport :

Identification de l'échantillon à analyser :

Description de l'échantillon à analyser :

Désignation de la méthode d'analyse :

Dates d'échantillonnage et d'établissement du rapport :

Résultats d'analyse des hydrocarbures exprimés en poids sec

Fraction F1 des hydrocarbures C6 à C10 en mg/kg, fraction F1-BTEX après soustraction des BTEX :

Fraction F2 des hydrocarbures C10 à C16 en mg/kg, fraction F2-naphth après soustraction du naphthalène :

Fraction F3 des hydrocarbures C16 à C34 en mg/kg, fraction F3-PAH après soustraction des HAP :

Fraction F4 des hydrocarbures C34 à C50 en mg/kg :

Fraction F4G des hydrocarbures lourds analysés par gravimétrie en mg/kg, si analysée : (Prendre note que les deux résultats des fractions F4 et F4G sont signalés pour la fraction F4 et que l'on mentionne dans le rapport que c'est la valeur de la plus grande fraction qui est utilisée dans l'application du SPC-HCP.)

Fraction F4G_{sg} en mg/kg, si analysée, en tant que résultat de l'analyse gravimétrique des hydrocarbures lourds après traitement au gel de silice :

Degré d'humidité :

Carbone organique total, si exigé :

Limites de détection de la méthode :

Signature de la personne responsable de la validation :

Une note à l'effet que les hydrocarbures lourds analysés par gravimétrie ne peuvent pas être ajoutés aux hydrocarbures C6 à C50.

Une note à l'effet que les BTEX et les HAP types ont été soustraits des fractions appropriées.

Commentaires nettement distincts des résultats de l'analyse :

L'affirmation selon laquelle la méthode utilisée est conforme à la méthode de référence du SPC-HCP et a été validée en vue de son utilisation dans le laboratoire.

Tous les écarts constatés par rapport à la méthode de référence doivent être notés et signalés pour tout échantillon particulier.

Commentaires sur les résultats :

Sous-traitant :

Le tracé du chromatogramme est-il revenu à la ligne de base au temps de rétention des hydrocarbures nC50?

Les critères de qualité ont-ils été respectés?

- Les facteurs de réponse des hydrocarbures nC6 et nC10 ne diffèrent pas de plus de 30 % du facteur de réaction du toluène :

- Les facteurs de réponse de chacun des hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 ne varient pas de plus de 10 % les uns des autres :
- Les facteurs de réponse des hydrocarbures C50 correspondent à au moins 70 % de la moyenne des facteurs de réponse des hydrocarbures nC10 + nC16 + nC34 :
- La linéarité ne dépasse pas 15 % :

L'affirmation selon laquelle les résultats des échantillons de contrôle de la qualité sont disponibles sur demande ou que les résultats des échantillons de contrôle de la qualité sont les suivants :

- Essai à blanc :
- Double de l'échantillon :
- Échantillon de référence :
- Échantillon artificiellement enrichi

Les délais de conservation pour l'extraction et l'analyse ont été respectés (O/N).

S'il est requis, l'avis de l'analyste professionnel sur la nature du produit en fonction des renseignements indiqués (profil du produit, temps de rétention, expérience de l'analyste, etc.)

ANNEXE 5 – ÉTUDE DE VALIDATION DE LA MÉTHODE EN LABORATOIRE

Une étude de validation de la méthode a été réalisée dans la Division de science d'urgence du Centre de technologie environnementale à l'automne 2000 et à l'hiver 2001*. L'objectif de cette étude consistait à évaluer la précision de plusieurs aspects de la méthode, à déterminer les limites de détection de la méthode et à vérifier si les étalons étaient stables sur une période raisonnable. Ces renseignements sont fournis de façon à aider les laboratoires à mettre en œuvre la méthode de référence du SPC-HCP.

Les principales conclusions de cette étude sont résumées ci-dessous :

1. Étude de la linéarité

D'excellentes relations linéaires entre les concentrations et les réponses du chromatographe en phase gazeuse ont pu être clairement établies pour les composés cibles des fractions 1 (C6-C10), 2 (C10-C16), 3 (C16-C34) et 4 (C34-C50) dans l'intervalle de concentrations étudié.

2. Étude de l'estimation de la précision

(1) Estimation de la précision des étalons : pour la fraction F1, les composés cibles (benzène et toluène) ont présenté des taux raisonnables de reproductibilité avec un coefficient de variation (CV) d'environ 12 % à 0,05 ppm et 7,5 % à 0,2 ppm, respectivement.

Les CV obtenus à partir de la détermination de l'étalon C8-C30 étaient inférieurs à 4 %. Le CV pour l'étalon C50 (n = 8) était de 7,3 % à 25 ppm.

(2) Estimation de la précision de l'ensemble de la méthode (sol artificiellement enrichi à l'essence) : Les taux moyens de récupération étaient de 82 % à 50 ppm et de 88 % à 400 ppm d'essence, respectivement. La précision de la méthode pour 8 mesures était de 7,5 % (CV) à 50 ppm et de 8,4 % (CV) à 400 ppm d'essence, respectivement.

(3) Estimation de la précision de l'ensemble de la méthode (sols artificiellement enrichis au diesel et à l'huile moteur) : Les coefficients de variation étaient de 5,0 % pour la fraction F2, de 3,4 % pour la fraction F3 et de 3,5 % pour la fraction F4 des échantillons de sol artificiellement enrichis au diesel et à l'huile moteur, respectivement.

Limite de détection de la méthode pour la fraction F1 avec un sol artificiellement enrichi à l'essence.

La détermination de la LDM a été réalisée avec un sol artificiellement enrichi dans une concentration de 50 µg/g de sol. L'écart-type ainsi que le coefficient de variation des 8 analyses distinctes ont été évalués à 0,37 % et à 7,5 %, respectivement. Par conséquent, la LDM pour l'ensemble de l'essence est établie à 0,37x3,14 (le score normalisé unilatéral de 99 % approprié) = 1,16 µg/g de sol ou 1,16 ppm.

Limite de détection de la méthode (LDM) pour les fractions F2, F3 et F4 avec un sol artificiellement enrichi au diesel.

Les LDM ont été établies à 3,9, 9,0 et 0,6 µg/g de sol pour les fractions F2, F3 et F4 (10,0 grammes de sol a été artificiellement enrichi avec 0,5 mg de diesel), respectivement.

5. Détermination de la limite de détection de la méthode (LDM) pour la fraction F4G (sol artificiellement enrichi à l'huile moteur) analysée par gravimétrie.

* Lab Validation Study Results for the "Reference method for the Canada Wide Standard for Petroleum Hydrocarbons in Soil-Tier 1 Method", Zhendi Wanag et Ken Li, Environmental Science and Technology Division (É.-U.), Centre de technologie environnementale, Environnement Canada, Ottawa K1A 0H3, mars 2001.

La LDM ($LDM = t_{(n-1, \alpha=0,99)} s$) de la méthode d'analyse gravimétrique était de 0,29 mg/g de sol ou 290 mg/kg de sol (5,0 mg d'huile moteur ont été ajoutés à 5,0 grammes de sol propre, ce qui correspond à une concentration de 1000 mg/kg de sol).

6. Étude de la stabilité

Des taux de récupération de 100 % et de 85 % pour l'ensemble des composés cibles dans l'intervalle C6-C10 ont été démontrés à 7 jours et à 38 jours, respectivement.

Une excellente stabilité a été établie pour le standard C10-C50 sur une période de 62 jours avec des CV (4 mesures à 4 dates différentes) inférieurs à 4 %.