

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

Addenda n° 1

Le présent addenda est une version provisoire, qui pourrait être révisée suivant les résultats de l'étude de validation interlaboratoires menée par des laboratoires membres de l'Association canadienne des laboratoires d'analyse environnementale.

Prière de réviser la section 2, troisième puce, comme suit :

- 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 être inférieur à 70 % de la réponse moyenne pour les trois composés hydrocarbonés 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.

Prière de réviser la section 4, dernier paragraphe, comme suit :

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 et faire l'analyse aussitôt que possible mais dans un délai de 40 jours. Les échantillons doivent être gardés au froid (environ 4 °C) et doivent être scellés. 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 l'analyse doit se faire aussitôt que possible mais dans un délai de 40 jours. Cette fois encore, les échantillons doivent être gardés au froid (environ 4 °C) et doivent être scellés (p. ex., dans un flacon à bouchon vissant scellé avec une doublure de Téflon).

Note en bas de page : Si possible, déterminer les temps de conservation maximums et/ou utiliser un analogue marqué pour établir l'équilibre. Le nC11 a été proposé comme analogue marqué pour la fraction F1. Le méthylnonane a été proposé comme analogue marqué possible pour la fraction F2 et la 5- α -androstane pour les fractions F2, F3 et F4.

Prière de réviser la section 5, dernier paragraphe, comme suit :

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 doivent être placés sur de la glace immédiatement après leur prélèvement et être expédiés aussitôt que possible. Jusqu'à leur analyse, ils doivent être conservés à environ 4 °C ou moins. Une température de congélation peut causer le bris des contenants des échantillons qui deviennent inutilisables. Expédier 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].

Prière de réviser la section 8, dernier paragraphe, comme suit :

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 :

Les laboratoires doivent atteindre soit une LDM équivalente à 20 % du type de sol applicable, tel que décrit dans le SPC-HCP, soit les valeurs ci-dessous, la valeur la plus élevée des deux prévalant.

- | | |
|---|------------------|
| • Fraction F1, hydrocarbures C6 à C10 | 12 mg/kg |
| • Fraction F2, hydrocarbures C10 à C16 | 3,9 mg/kg |
| • Fraction F3, hydrocarbures C16 à C34 | 9,0 mg/kg |
| • Fraction F4, hydrocarbures C34 à C50 | 8 mg/kg |
| • Fraction F4G (hydrocarbures lourds) établie à partir de l'huile moteur | 290 mg/kg |

La moyenne pour les fractions F2, F3 et F4 selon ces résultats est 7 mg/kg.

Prière de réviser la section 11.1, troisième puce, comme suit :

- 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 se situe pas à moins de 70 % de la moyenne des facteurs de réponse des hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 et que le facteur de réponse des hydrocarbures nC10, nC16 et nC34 ne varie pas de plus de 10 % de la moyenne des facteurs de réponse pour les trois composés. Ce critère de performance doit être respecté pour tout mode d'injection utilisé dans l'analyse des hydrocarbures et confirmé à tous les jours.

Prière de réviser l'annexe 3, troisième paragraphe, deuxième puce, comme suit :

- Pour la fraction F2 des hydrocarbures C10 à C16 et la fraction F3 des hydrocarbures C16 à C34, 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. Pour la fraction F4 des hydrocarbures C34 à C50, on détermine la LDM à l'aide d'huile moteur SAE 30. 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.

Prière de remplacer l'annexe 5 par la version révisée ci-jointe.

Cette nouvelle version tient compte des modifications apportées à la LDM pour la fraction F1 et corrige quelques erreurs typographiques.

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 oeuvre 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.

^{*} 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, révisé en avril 2002.

(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.

3. 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 mg/kg de sol. L'écart-type ainsi que le coefficient de variation des 8 analyses distinctes ont été évalués à 3,4 % et à 8,6 %, respectivement. Par conséquent, la LDM pour l'ensemble de l'essence est établie à $3,7 \times 3,14$ (le score normalisé unilatéral de 99 % approprié) = 12 µg/g de sol ou 12 mg/kg, sur la base d'un échantillon de 5 g.

4. 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 8 mg/kg de sol pour les fractions F2, F3 et F4 (10,0 g de sol a été artificiellement enrichi avec 0,5 mg de diesel), respectivement, également sur la base d'un échantillon de 5 g.

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.

La LMD ($LMD = t_{(n-1, \alpha=0.99)} s$) 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 %.