



## Portrait de la chimie environnementale au Québec et des avancements à venir

AQVE 2013

Auteur : Amr Rouchdy, MSc. Chimiste

Date : 21 novembre 2013

**L'analyse environnementale** est l'utilisation de la **chimie analytique** et d'autres techniques pour étudier l'environnement. Le but est de **surveiller et d'étudier** les niveaux de polluants dans l'atmosphère, des rivières et d'autres paramètres spécifiques<sup>[1]</sup>

[1] Roger N. Reeve, John D. Barnes (1994), *Environmental analysis*, ISBN 978-0-471-93833-0



- Évolution de la réglementation environnementale
- Portrait des laboratoires au Québec
- Évolution de la chimie analytique
- Avancement en criminalistique environnementale
- Avancement dans les techniques d'échantillonnage
- Échantillonnage selon les protocoles légaux
- Conclusions

# Évolution de la réglementation environnementale

Le succès par la science®

- 1984 L'inventaire GERLED*
- 1985 Remédiation du site Ville Lasalle*
- 1988 Politique de réhabilitation des terrains contaminés*
- 1990 Adoption du projet de loi 65 (loi du pollueur-payeur)*
- 1998 Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*

# Évolution de la réglementation environnementale

Le succès par la science®

- 1998*      Modification majeure de la politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés
- 2001*      *Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés*
- 2002*      *Projet de la loi 72*
- 2005*      *Modification des équipements pétroliers LQE*
- 2007*      *Règlement sur le stockage et les centres de transfert des sols contaminés*

# Historique des laboratoires au Québec

Le succès par la science®

- 1970 Émergence des laboratoires d'analyses privés  
Pluritec, Eco-recherches, Novalab, Technitrol, CNFS
- 1980 + Envirolab, Analex, Créalab, Labo SM, Eco-Santé,  
Biolab, LCQ
- 1984 Lancement du programme d'accréditation des  
laboratoires
- 1999 Adoption de la norme ISO 17025
- 2000 Tragédie Walkerton

# Consolidation chez Maxxam

Le succès par la science®

Maxxam

# Évolution des besoins de l'industrie environnementale

Le succès par la science®

- Délai raccourci et délai standard - le délai standard actuel est de 5 jours et le délai rapide est de 24H
- Rapports personnalisés – PDF et base de données
- Rapport assurance qualité – ISO accréditation, interprétation qualité
- Limites de détection plus basses – critères plus sévères



Centre d'expertise  
en analyse  
environnementale  
Québec



Coûts additionnels  
pour les laboratoires

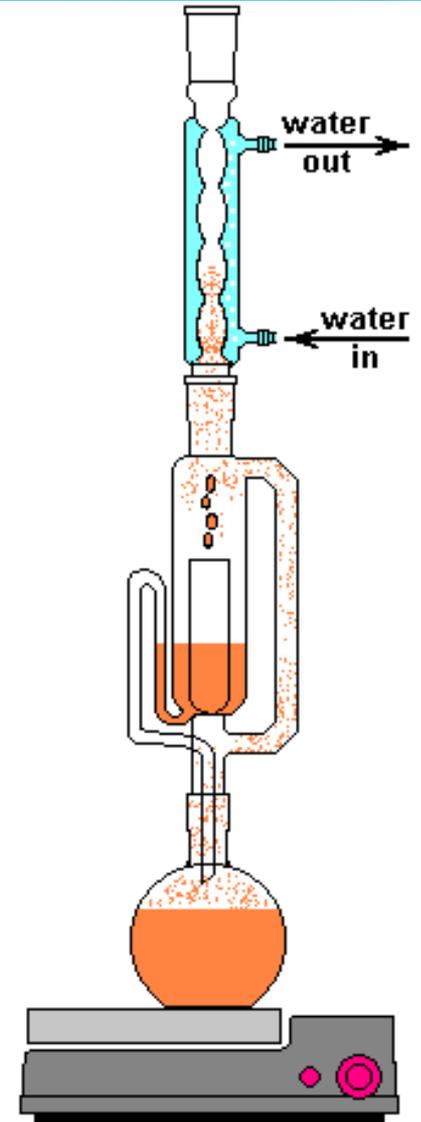
# Procédures de préparation des échantillons de l'US EPA

Le succès par la science®

- Méthodes extrêmement détaillées, normatives et rigoureuses
- Toutes les innovations doivent faire l'objet d'un processus d'approbation et être publiées comme méthodes EPA
- Placent les laboratoires sur le même pied d'égalité tout en garantissant une certaine harmonisation entre eux
- Reposent sur des protocoles historiques et bien établis



Franz Von Soxhlet  
1848-1926

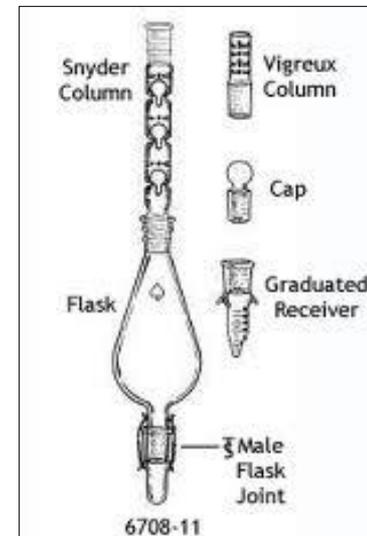


# Procédure originale de l'EPA concernant la préparation des échantillons pour les semi-volatils dans les sols - EPA 3540

Le succès par la science®



ou....



Extraction de 18 heures ou pendant la nuit

# Procédure améliorée pour l'analyse des HPT C10-C50

Le succès par la science®



Acétone; Hexane



30 minutes



Addition d'eau



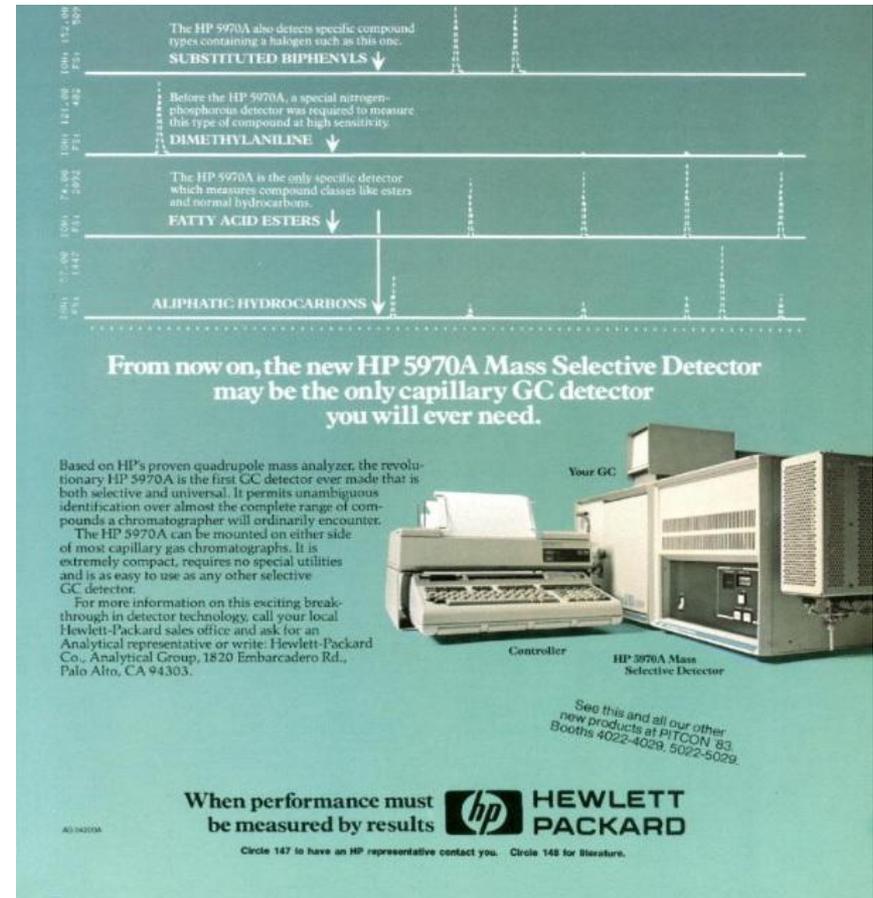
# Innovations dans la chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS)

Le succès par la science®

## Années 1970 – GC/MS à secteur magnétique (Kratos)



- Le 5890 s'est imposé comme le GC le plus vendu de tous les temps :
  - Faible encombrement
  - Solide
  - Sensible
  - Facile à utiliser
  - Fiable
- On l'utilise encore dans de nombreux laboratoires



The HP 5970A also detects specific compound types containing a halogen such as this one.  
**SUBSTITUTED BIPHENYLS** ↓

Before the HP 5970A, a special nitrogen-phosphorus detector was required to measure this type of compound at high sensitivity.  
**DIMETHYLANILINE** ↓

The HP 5970A is the only specific detector which measures compound classes like esters and normal hydrocarbons.  
**FATTY ACID ESTERS** ↓

**ALIPHATIC HYDROCARBONS** ↓

**From now on, the new HP 5970A Mass Selective Detector may be the only capillary GC detector you will ever need.**

Based on HP's proven quadrupole mass analyzer, the revolutionary HP 5970A is the first GC detector ever made that is both selective and universal. It permits unambiguous identification over almost the complete range of compounds a chromatographer will ordinarily encounter. The HP 5970A can be mounted on either side of most capillary gas chromatographs. It is extremely compact, requires no special utilities and is as easy to use as any other selective GC detector.

For more information on this exciting breakthrough in detector technology, call your local Hewlett-Packard sales office and ask for an Analytical representative or write: Hewlett-Packard Co., Analytical Group, 1820 Embarcadero Rd., Palo Alto, CA 94303.

Your GC

Controller HP 5970A Mass Selective Detector

See this and all our other new products at PITCON 83, Booths 4022-4029, 5022-5029.

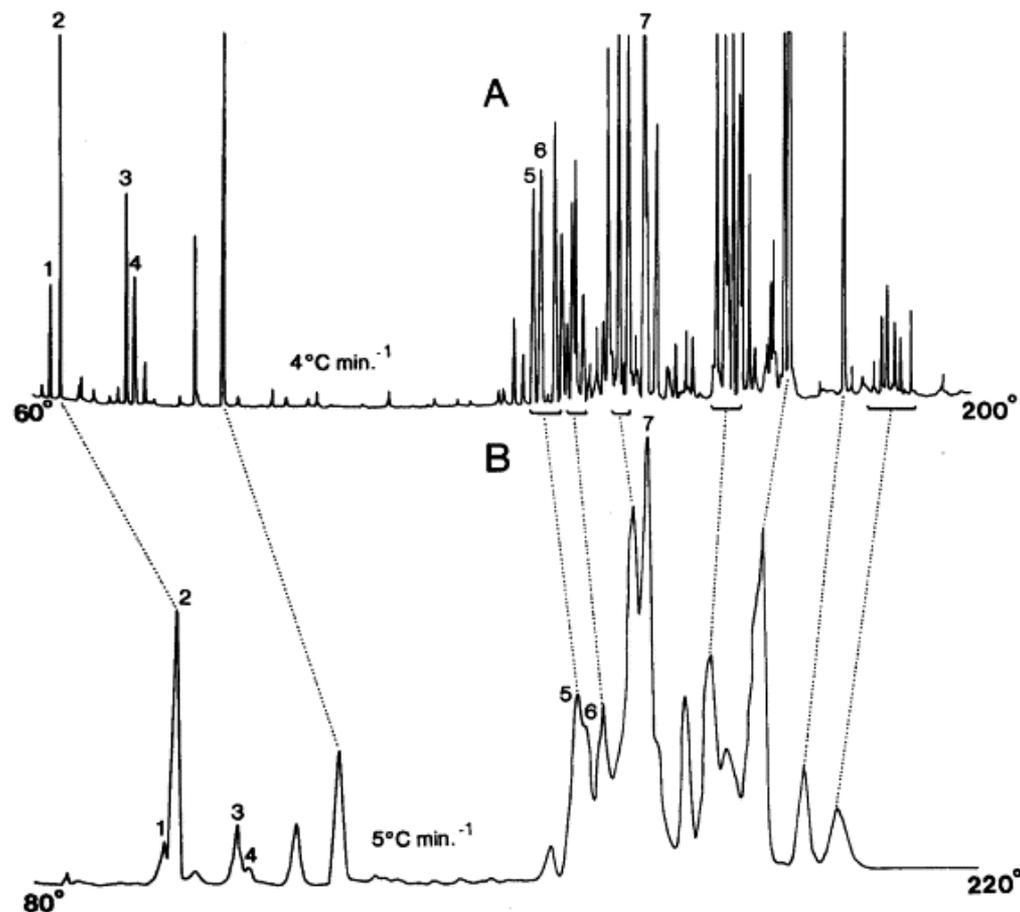
When performance must be measured by results **hp** HEWLETT PACKARD

Circle 147 to have an HP representative contact you. Circle 148 for literature.

1984 – HP5890 GC/5970A MSD

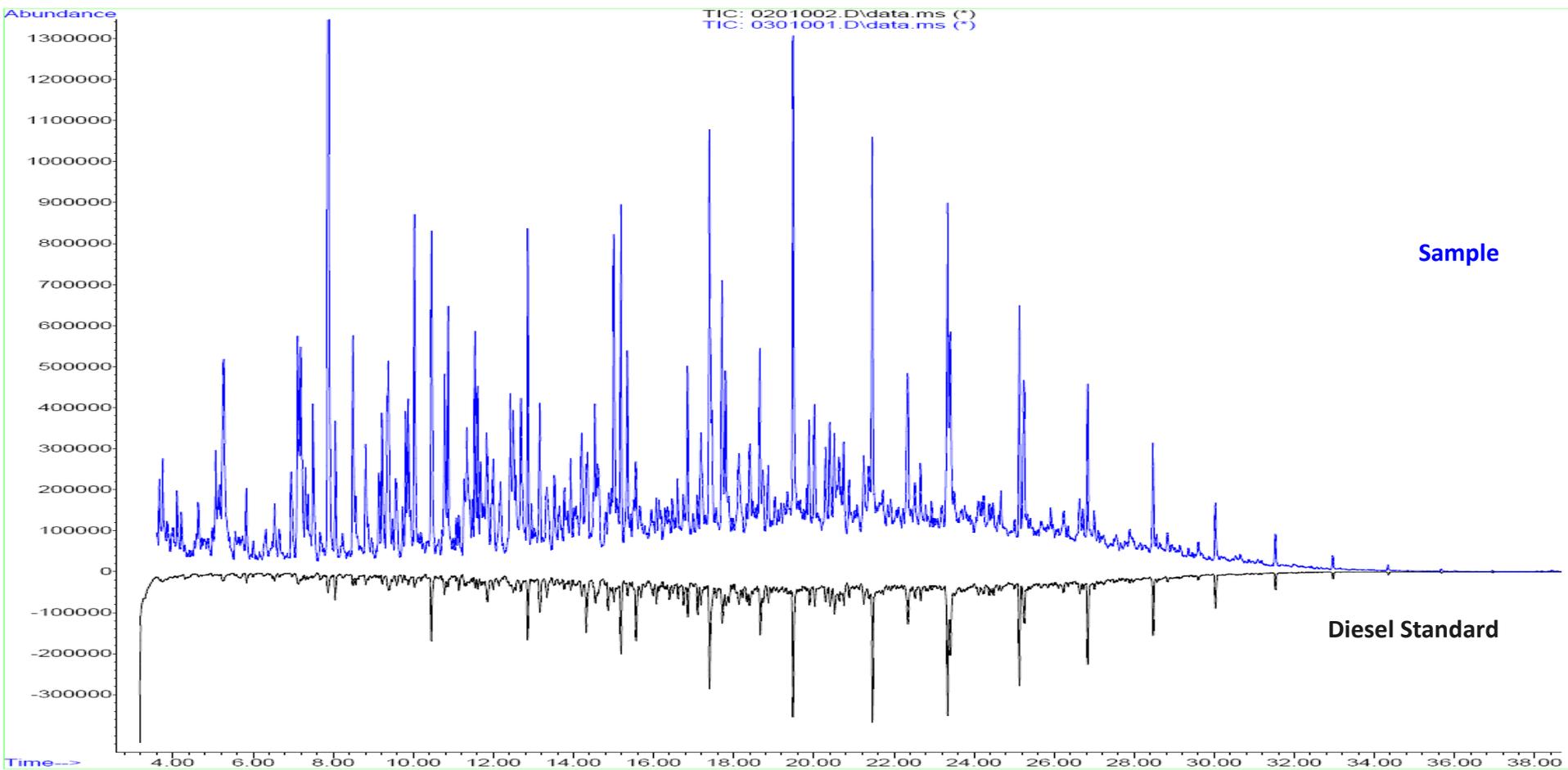
# Innovations dans la GC/MS – technique des colonnes capillaires

Le succès par la science®



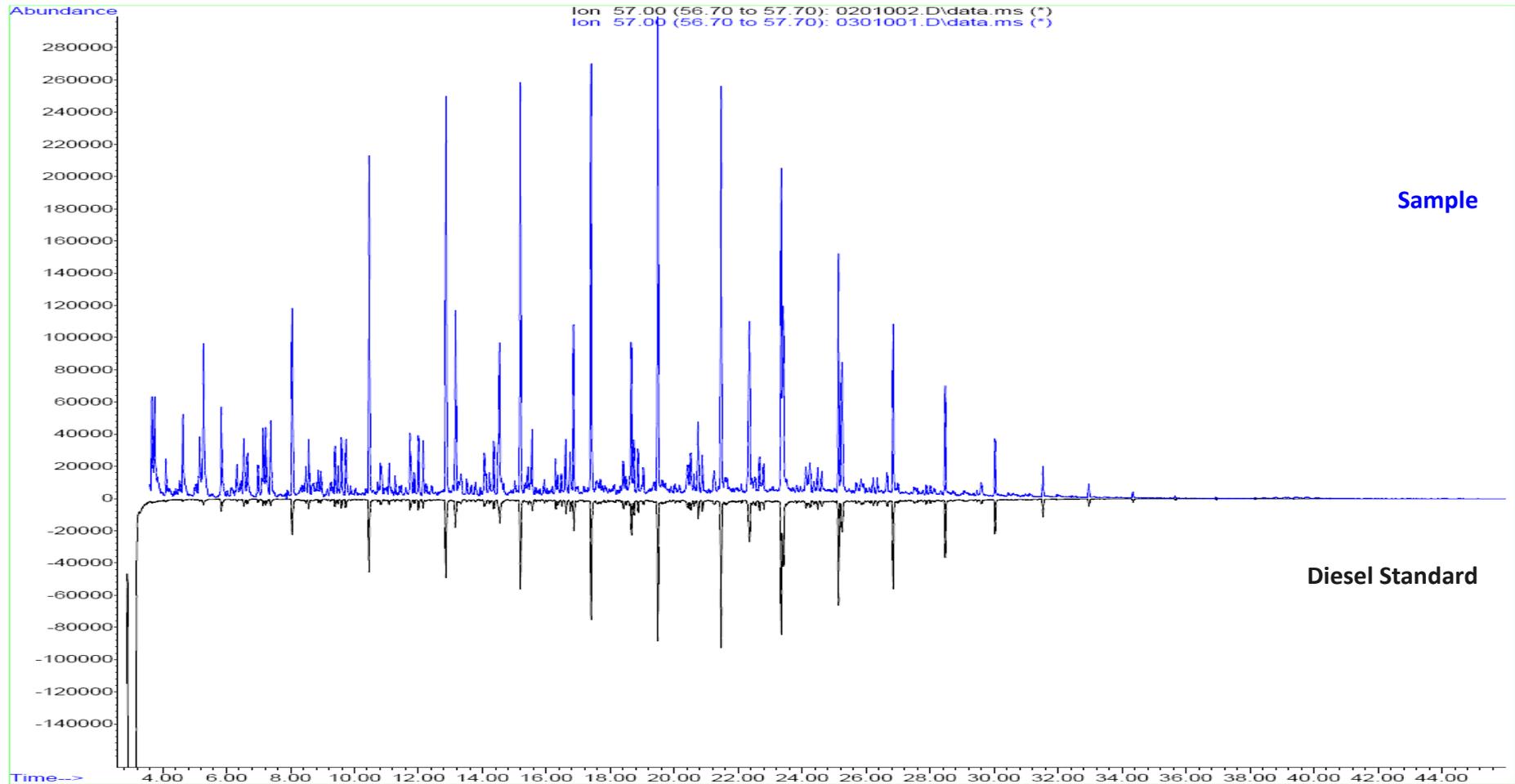
# Interprétation chromatographique

Le succès par la science®



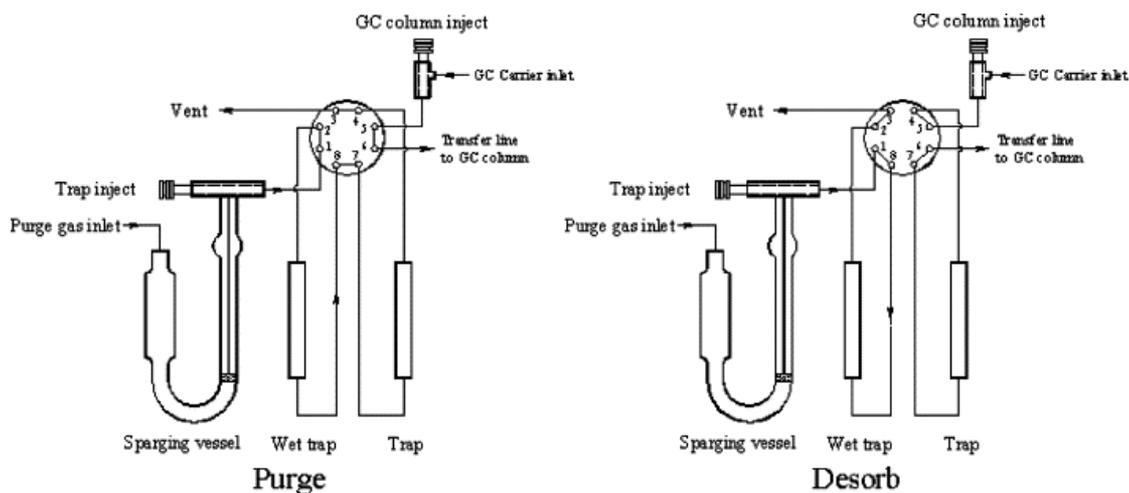
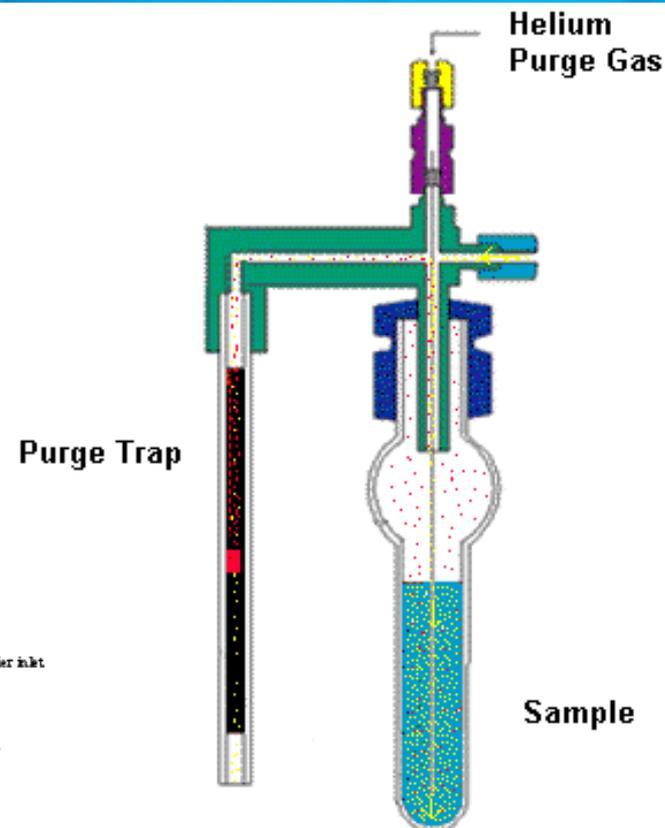
# Analyse de diesel à l'aide d'un GC-MS en mode ion sélectif - Ion sélectionné m/z 57

Le succès par la science®



# Innovations dans les analyses des volatils – système « Purge and Trap »

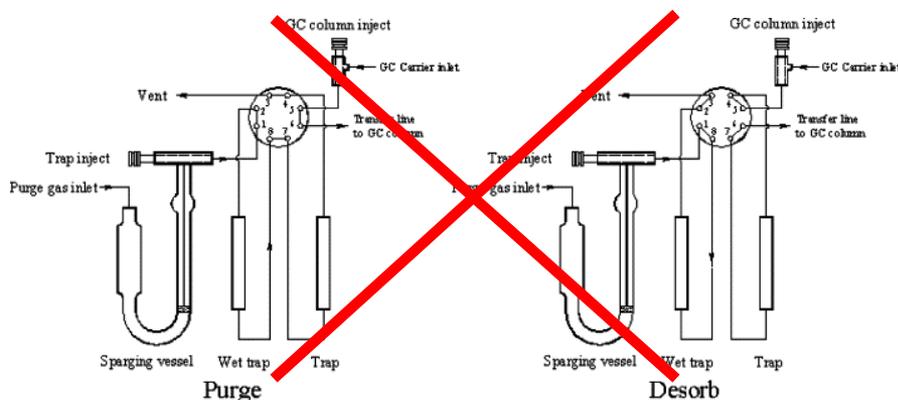
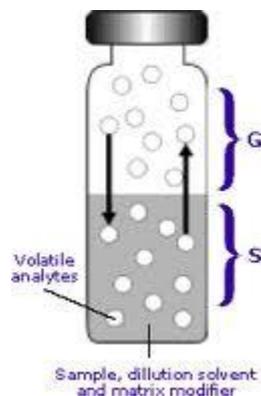
Le succès par la science®



Maxxam

# Innovations dans les analyses des volatils - « Headspace »

Le succès par la science®



# Innovations dans l'analyse des métaux

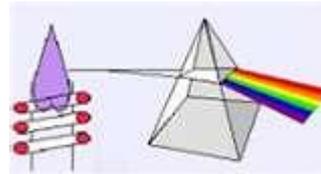
Le succès par la science®



SAA à flamme



SAA avec four graphite



1979 - ARL 3400

- Capacité multiéléments
- Sensibilité inférieure à celle du SAA avec four graphite

# Analyse par ICP-CRC-MS

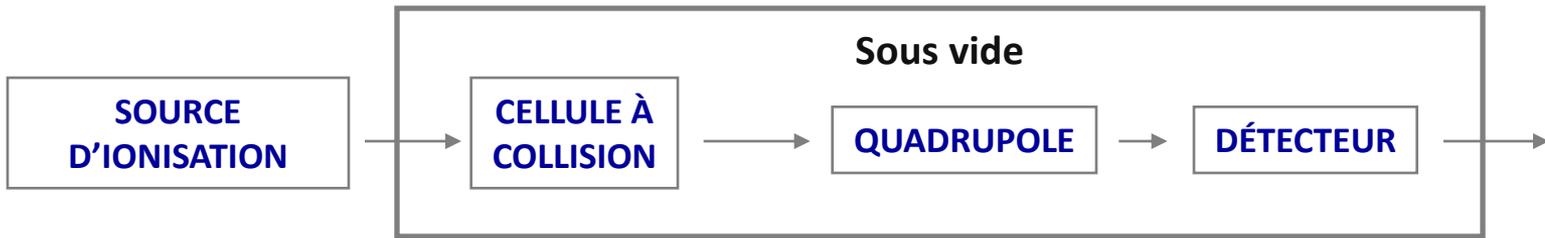
Le succès par la science®



H																					He	
Li	Be												B	C	N	O	F				Ne	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl				Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					Xe	
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					Rn	
Fr	Ra	A	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt														
Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								

I  
N  
T  
R  
O  
D  
U  
C  
T  
I  
O  
N

E  
N  
R  
E  
G  
I  
S  
T  
R  
E  
M  
E  
N  
T



*Production d'ions dans un plasma*

*Élimination des interférences polyatomiques*

*Séparation des ions selon leur rapport m/z*

*Mesure du courant ionique pour chaque rapport m/z*

- Avantages :
- Large balayage de m/z (6 à 238 uma)
  - Réduction des interférences
  - Faibles limites de détection (ppb)

# Avancement en criminalistique environnementale

Le succès par la science®



# Déversement d'essence

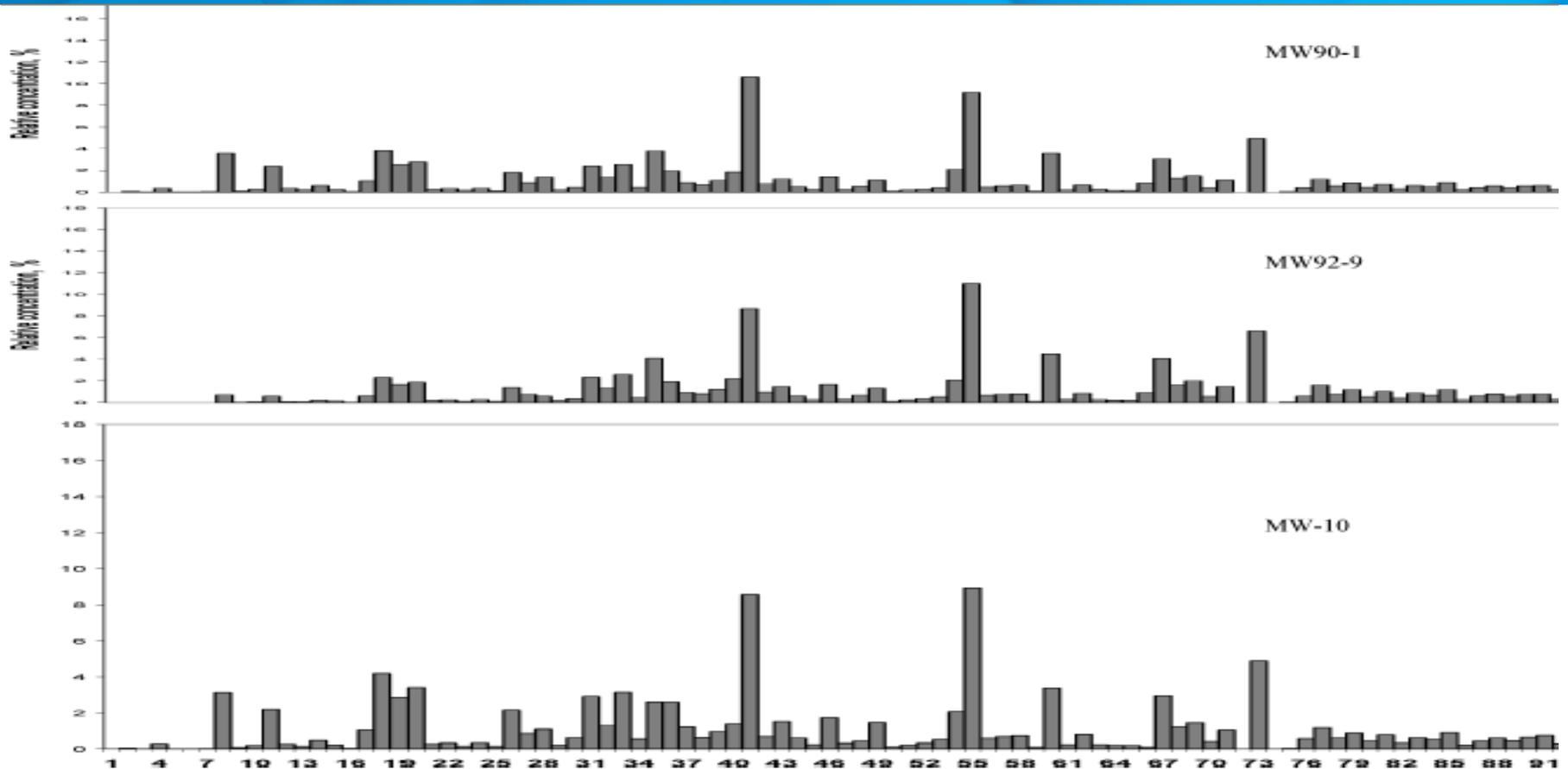
Le succès par la science®

- Est-ce que cette essence-ci est exposée à l'air et celle-là non (indices d'exposition à l'air)?
- Est-ce que c'est un déversement récent?
- De quel type d'essence s'agit-il (super/ordinaire/intermédiaire)?
- Est-ce que cette essence correspond à une autre?
- Les essences testées proviennent-elles toutes de la même source ou de la *même raffinerie*?



# Analyse PIANO

Le succès par la science®



# Analyse des ratios d'après les résultats PIANO

## Indices de raffinage et d'exposition à l'air

Le succès par la science®

- **Isomérisation**
  - Isopentane/pentane
  - 2-méthylpentane/3-méthylpentane
- **Alkylation**
  - Isooctane : méthylcyclohexane
- **Évaporation**
  - *N*-pentane/*n*-heptane
  - 2-méthylpentane/2-méthylheptane
- **Solubilisation**
  - Benzène/cyclohexane
  - Toluène/méthylcyclohexane
  - Aromatiques totaux/paraffines totales
  - Aromatiques totaux/naphtènes totaux
  - Benzène/toluène
  - Toluène/xylènes totaux
- **Biodégradation**
  - 3-Méthylhexane/*n*-heptane
  - Méthylcyclohexane/*n*-heptane

**Diagnostic de la méthode de mélange de la raffinerie**

**Diagnostic des modifications subies par l'essence après sa libération**

# Déversement de diesel / huile à chauffage

Le succès par la science®

Estimation de l'âge à partir des régimes potentiels de dégradation et du niveau d'altération:

- Analyse des biomarqueurs
- Profil des HAP
- Teneur en soufre
- Analyse de colorant

**Table 4.** Matrix of Kaplan Stages and weathering-potential regimes providing potential age ranges in years for a release of no. 2 heating oil

Weathering regime:	Very Aggressive	Aggressive	Moderate	Weak	Very Weak
Fresh heating oil	0	0	0	0	0
<i>Kaplan Stages:</i>					
1. Abundant <i>n</i> -alkanes	<0.25	0–2	0–4	0–8	0–10
2. Light <i>n</i> -alkanes removed, benzene & toluene removed	<0.5	2–4	4–8	8–16	10–20
3. Middle-range <i>n</i> -alkanes removed, ethylbenzene & xylenes removed	<1	4–6	8–12	16–24	20–30
4. More than 50% of the <i>n</i> -alkanes removed	<2	6–8	12–16	24–32	30–40
5. More than 90% of <i>n</i> -alkanes removed, alkylbenzenes and alkylcyclohexanes begin to degrade	<3	8–10	16–20	32–40	40–50
6. All <i>n</i> -alkanes removed, alkylbenzenes & alkylcyclohexanes removed by 50%	<4	10–12	20–24	40–48	50–60
7. Isoprenoid removal significant	<5	>12	>24	>48	>60

# Distinction des sources pyrogéniques et pétrogéniques

Le succès par la science®

- Les HAP proviennent-ils d'une source pétrogénique ou pyrogénique?
- Est-ce qu'il y a plusieurs sources ou une seule?



# HAP alkylés

Le succès par la science®

## PAH50 List

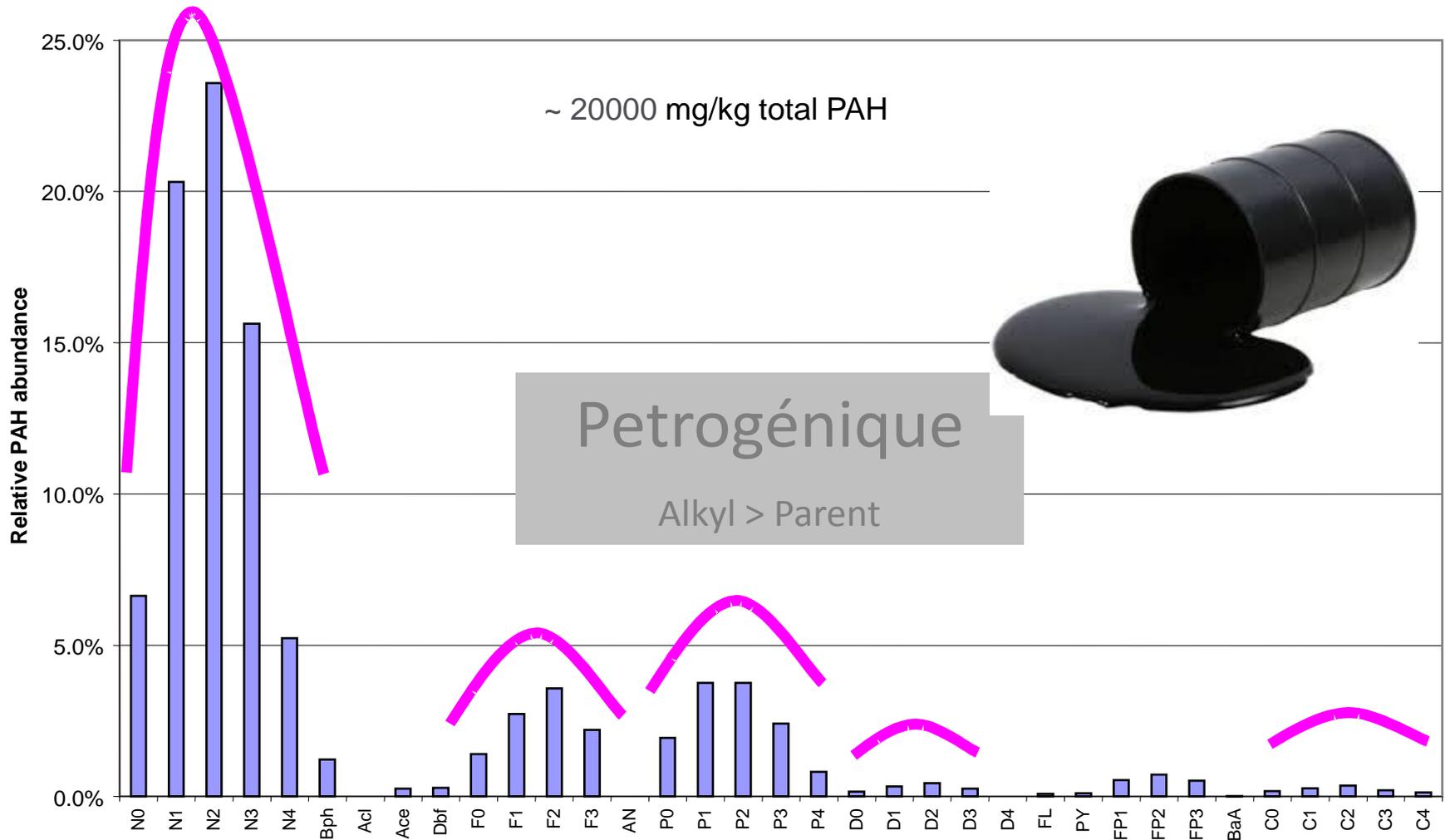
Analyte	Abbr.	Analyte	Abbr.
<b>Naphthalene</b>	N0	<b>Pyrene</b>	PY
C1-Naphthalene	N1	C1-fluoranthenes/pyrenes	FP1
C2-Naphthalene	N2	C2-fluoranthenes/pyrenes	FP2
C3-Naphthalene	N3	C3-fluoranthenes/pyrenes	FP3
C4-Naphthalene	N4	<b>Benz(a)anthracene</b>	BaA
Bi-Phenyl	Bph	<b>Chrysene</b>	C0
<b>Acenaphthelene</b>	Acl	C1-chrysenes	C1
<b>Acenaphthene</b>	Ace	C2-chrysenes	C2
Dibenzofuran	Dbf	C3-chrysenes	C3
Fluorene	F0	C4-chrysenes	C4
C1-fluorenes	F1	Benzo(a)fluoranthene	BaF
C2-fluorenes	F2	<b>Benzo(b)fluoranthene</b>	BbF
C3-fluorenes	F3	<b>Benzo(j,k)fluoranthene</b>	BkF
<b>Anthracene</b>	AN	Benzo(e)pyrene	BeP
<b>Phenanthrene</b>	P0	Benzo(a)pyrene	BaP
C1-phenanthrenes/anthracenes	P1	Perylene	Per
C2-phenanthrenes/anthracenes	P2	<b>Indeno(1,2,3-c,d)pyrene</b>	ID
C3-phenanthrenes/anthracenes	P3	<b>Dibenzo(a,h)anthracene</b>	DA
C4-phenanthrenes/anthracenes	P4	<b>Benzo(g,h,i)perylene</b>	BgP
Dibenzothiophene	D0	Dibenzo(a,e)pyrene	DeP
C1-dibenzothiophenes	D1	Dibenzo(a,e)pyrene	DhP
C2-dibenzothiophenes	D2	Dibenzo(a,e)pyrene	DIP
C3-dibenzothiophenes	D3	Dibenzo(a,e)pyrene	DiP
C4-dibenzothiophenes	D4	Dibenzo(a,e)fluoranthene	DeF
<b>Fluoranthene</b>	FL	Ananthrene	A

**bold** = 16 priority pollutant PAH

# Profils d'hydrocarbures

## Sources pétrogéniques

Le succès par la science®



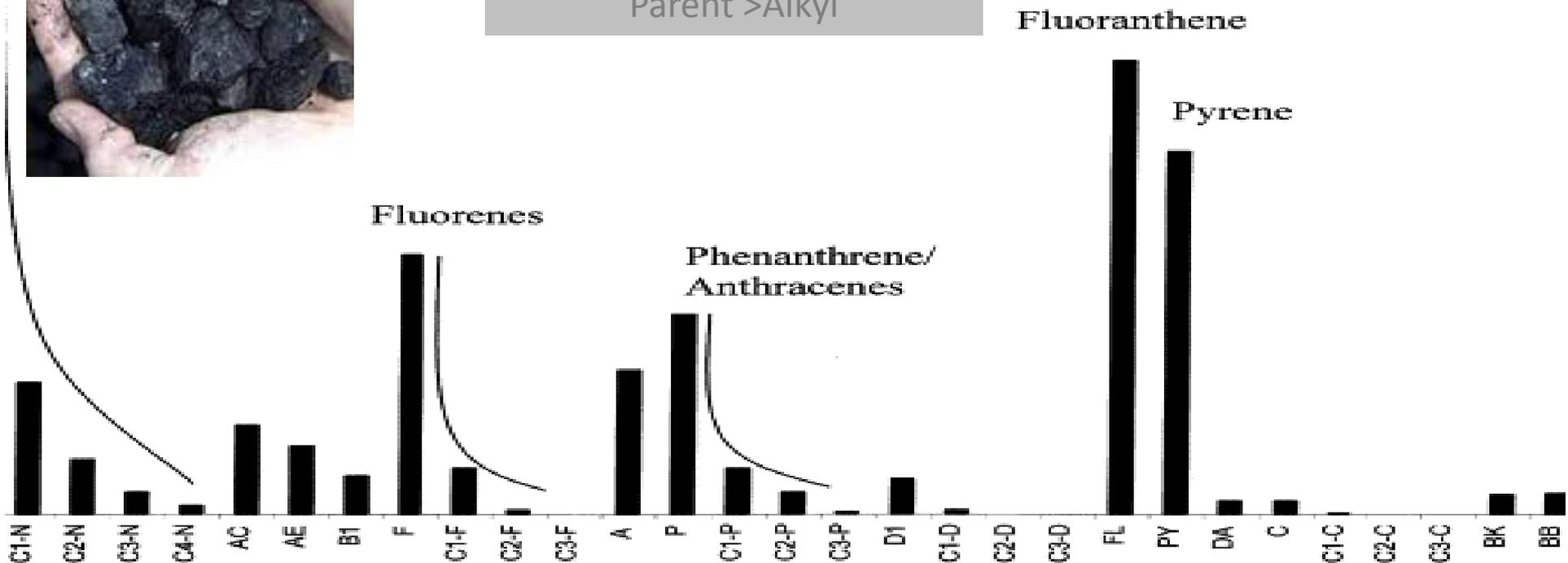
# Profils d'hydrocarbures Goudron d'houille ou créosote

Le succès par la science®



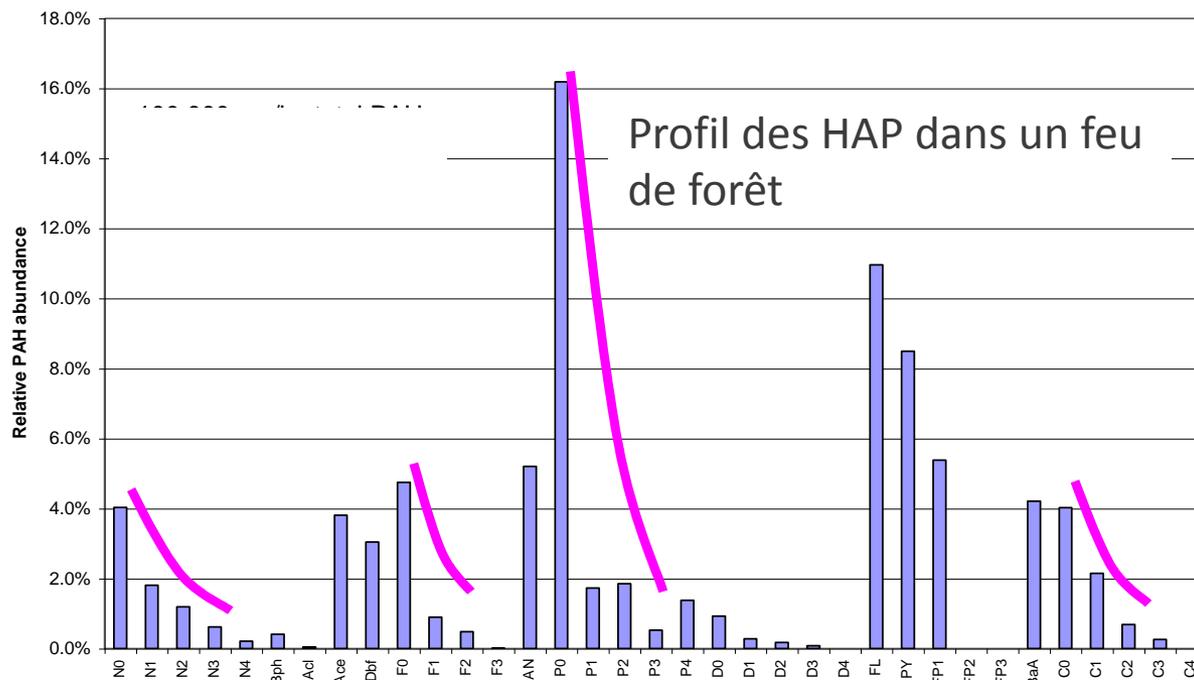
Pyrogénique

Parent > Alkyl



# Profils d'hydrocarbures FEUX DE FORÊT

Le succès par la science®



# RATIOS DES SOURCES DE HAP

## Valeurs de référence

Le succès par la science®

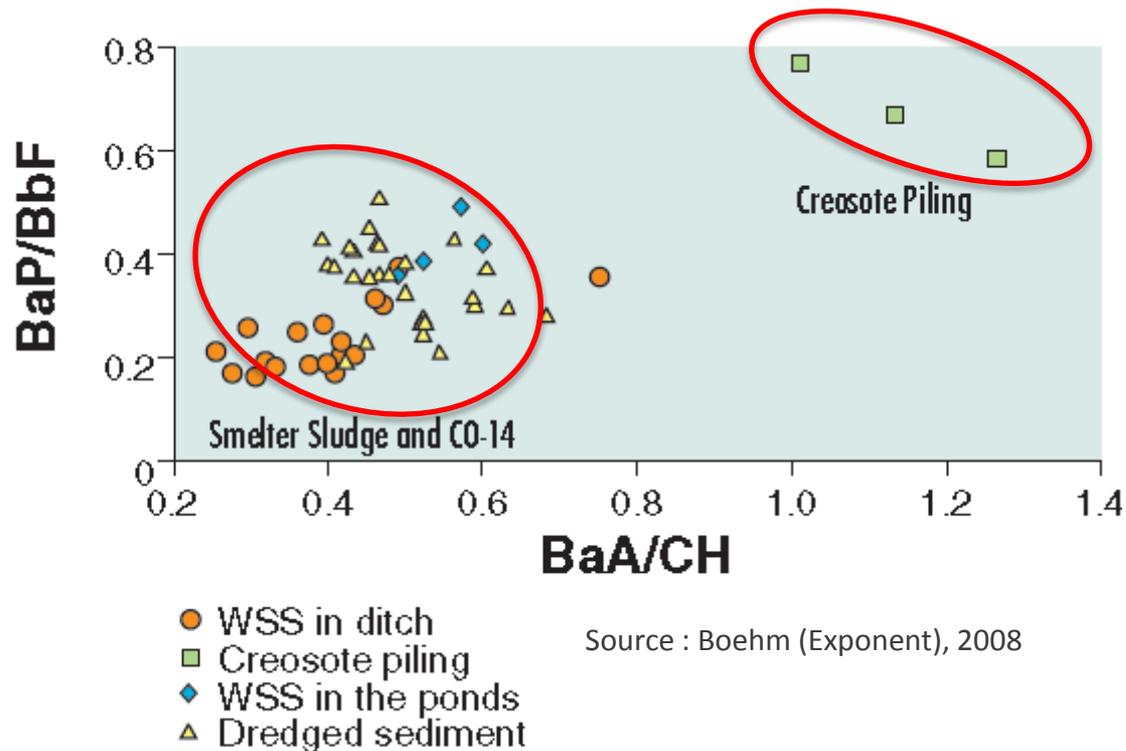
Ratios	Valeurs / Sources	Références
Phénanthrène/Anthracène	< 5 = Pyrogénique; > 5 = Pétrogénique	Neff et al., 2005
Fluorène/Pyrène	+ 1 = Pyrogénique; < 1 = Pétrogénique	Neff et al., 2005
Indéno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrène/ (Indéno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrène + Benzo[ <i>g,h,i</i> ]pérylène	> 0,1 = Combustion	Motelay-Massei et al 2007; Yunker et al., 2002
Fluoranthrène/Pyrène	< 1 = Pétrogénique; >1 Pyrogénique	Motelay-Massei et al 2007
LMW/HMW	< 1 = Combustion	Zhang et al 2005
Benzo[ <i>a</i> ]pyrène/ Benzo[ <i>a</i> ]pyrène + Chrysène	< 0,2 = Pétrogénique; > 0,35 = Combustion	Zhang et al 2005; Zhang et al 2007

Reproduction autorisée par Trium Environmental Solutions Inc.

# PROFIL DES HAP

## Graphiques logarithmiques

Le succès par la science®



- Les rapports des composants relatifs de HAP peuvent être utilisés pour identifier plusieurs sources
- Les données standard sur les HAP peuvent être utilisées

# Avancement dans les techniques d'échantillonnage

Le succès par la science®



# Innovations dans la conservation des COV sur le terrain

Le succès par la science®

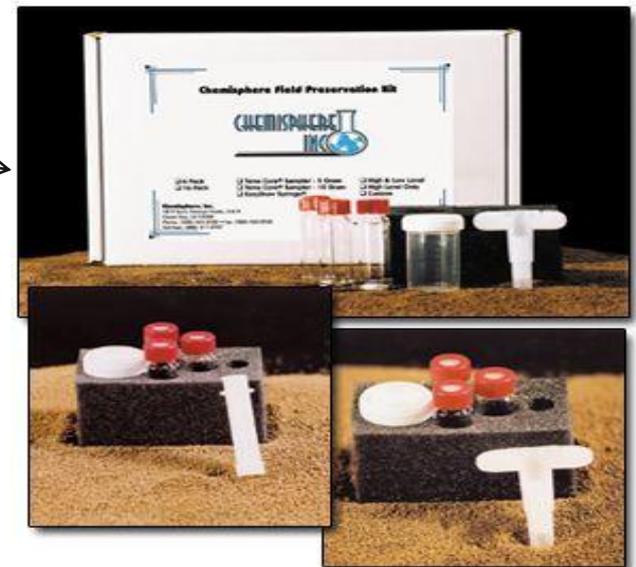
Commercialisation d'un nouvel outil pour le prélèvement des sols pour les COV

- Moins de manipulation de l'échantillon
- Réduction de la volatisation des COV



Préservation des sols sur site

- Vials de 40 ml préchargé de méthanol
- Délai de conservation amélioré
- Congélation non requise



# Réduction du volume d'eau à prélever

Le succès par la science®

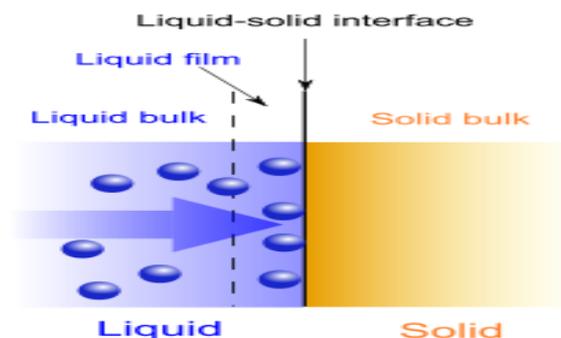
Analyses organiques : 1 L → 500 ml → 250 ml  
Analyses inorganiques : 40% moins de bouteilles



# Échantillonnage passif

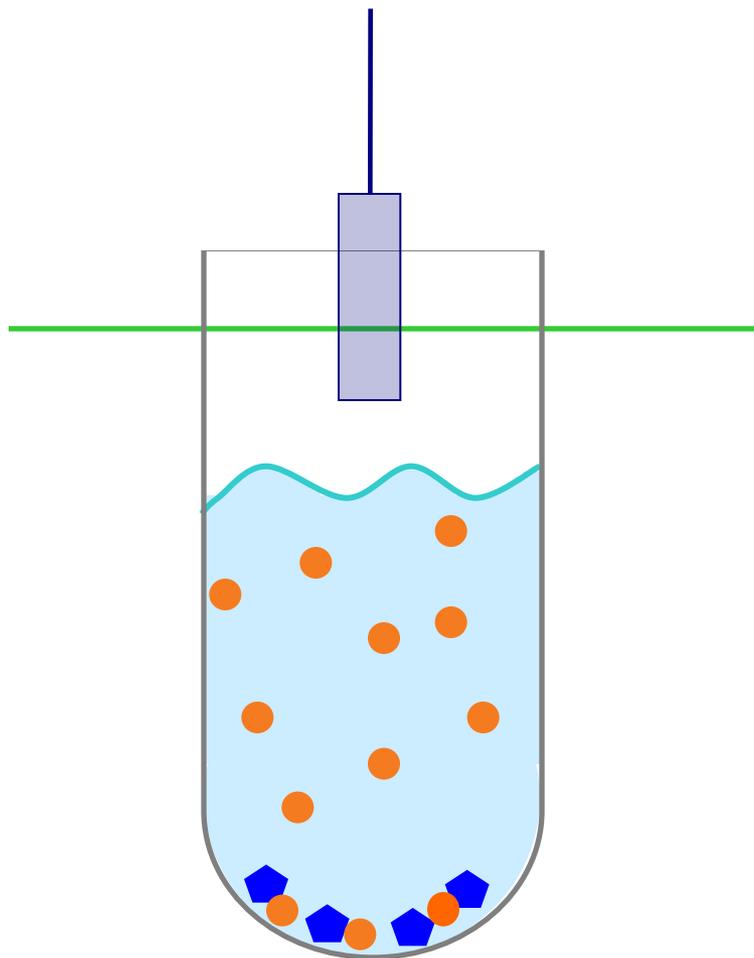
Le succès par la science®

- La plupart des normes environnementales pour les eaux souterraines se fondent sur les concentrations d'analytes « dissous »
- Les méthodes d'analyse habituelles ne mesurent pas les concentrations dissoutes librement, en raison de la difficulté à séparer ou à retirer les solides des échantillons d'eau souterraine sans avoir de répercussions sur l'intégrité des données
- Difficile d'obtenir des échantillons sans sédiment
- Des niveaux de sédiments variables peuvent entraîner des données éparées (c.-à-d. pompe Waterra vs pompe péristaltique)
- Entraîne des résultats biaisés à la hausse et une surestimation des risques



# Principes de l'échantillonnage par méthode passive

Le succès par la science®



- Les hydrocarbures seront adsorbés par le polyéthylène provenant de la phase dissoute jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint avec la concentration dissoute dans l'eau souterraine
- Les hydrocarbures qui sont contenus dans les particules ou la matière organique ne sont pas adsorbés sur le polyéthylène
- Après l'exposition, l'analyse des PE est effectuée par l'extraction du solvant par GC-MS (les résultats sont en  $\mu\text{g} / \text{g}$  de PE)
- Les coefficients PE/eau publiés sont utilisés pour quantifier les résultats en  $\mu\text{g}/\text{L}$

# Analyse des vapeurs fugitives

Le succès par la science®

Méthode d'échantillonnage efficace pour les émissions de cheminées, l'air ambiant, l'air intérieur et les vapeurs fugitives pour la plupart des sites contaminés aux :

- Hydrocarbures
- Solvants chlorés



## Cours sur la chimie analytique – profil criminalistique

(University of South Carolina) :

- *L'aspect le plus important de la chimie criminalistique est la continuité de la chaîne de possession.*
- Si la chaîne de possession est brisée d'une quelconque façon, la preuve sera exclue du témoignage en cour, ce qui se traduit souvent par le retrait des accusations criminelles contre le défendeur

**Cas les plus connus où la chaîne de possession a été mise en doute, évoquant la possibilité d'avoir été falsifié**

## **1. Procès pour meurtre engagé contre O.J. Simpson**

- La partie poursuivante n'a pas été en mesure de prouver que le sang prélevé provenait du suspect.
- La défense a été en mesure de présenter la possibilité d'une falsification de la preuve.



## Les données analytiques sont généralement contestées pour s'assurer que :

- La bonne méthodologie a été appliquée lors du prélèvement sur le terrain et dans le laboratoire
- Les échantillons portaient un sceau de sécurité et une chaîne de possession adéquate
- L'échantillon est représentatif
- Le laboratoire a appliqué les bonnes méthodes et les bons protocoles

## Les données analytiques sont généralement contestées pour s'assurer que :

- Les protocoles ont été vérifiés séparément
- Les analyses ont été effectuées par du personnel formé et compétent
- Tous les étalonnages, AQ/CQ respectent les critères d'acceptabilité
- Aucun facteur extérieur n'a affecté l'exactitude des résultats

## Choses importantes à prendre en considération :

- Utilisation de sceaux de sécurité pour les glacières et les échantillons
- La chaîne de possession doit être dûment complétée
- Utilisation des bons contenants et agents de conservation
- Respect des délais d'analyse
- Connaître la façon de procéder après les heures d'ouverture
- Envoi d'une portée des travaux
- Utilisation de l'étiquette « Échantillons légaux » sur la glacière
- Mise à jour constante de la chaîne de possession

# Répercussions des innovations en chimie environnementale

Le succès par la science®

- Plusieurs innovations ont eu lieu au cours des 30 dernières années.
- L'informatique a contribué à automatiser les laboratoires.
- Les chimistes ont été libérés des tâches répétitives et ont pu se concentrer sur l'interprétation et l'innovation.
- D'importantes augmentations de la productivité et de qualité ont vu le jour.
- L'innovation est la clé du succès des laboratoires environnementaux.

La chimie analytique demeure un outil important dans la caractérisation environnementale.

Les laboratoires se sont adaptés à la réalité économique

Évolution constante grâce à l'introduction de technologies nouvelles et novatrices

Il y a de plus en plus de convergence entre la science et la résolution des problématiques environnementales.

Les dossiers litigieux sont plus fréquents et exigent des données défendables

# Remerciements...

Le succès par la science®

Murray Hartwell

Terry Obal

Julien Rachou

Petro Oh

François Aubé

Lucia Mc Intire

Scott Cantwell

Bryan Chubb

Heather Lord

Aglaia Yannakis

Sophie Marie

Oscar Beckman

Alina Segal

Tim Munshaw

Jon Hantho

Marc Paquet

Teresa Battista

Angela Cocchianella

Rob Gilbert

Barry Loescher

Lee St-James