

614.71
278

EMISSIONS ATMOSPHERIQUES DE MERCURE
ET D'ARSENIC PROVENANT DE LA
COMBUSTION DE PRODUITS PETROLIERS
AU QUEBEC (1978).

ANALYSES DE 11 ELEMENTS TRACES DANS
LES PETROLES BRUTS ET HUILLES
RESIDUELLES.

AVRIL 1980

PIERRE STEBENNE
ENVIRONNEMENT QUEBEC
DIRECTION DE LA QUALITE DE L'AIR

ALAIN BERNIER
ENVIRONNEMENT CANADA
SPE - REGION DU QUEBEC

100747

TABLE DES MATIERES

	<u>PAGE</u>
RESUME	1
LISTE DES TABLEAUX	2
LISTE DES ANNEXES	3
1. INTRODUCTION	4
1.1 Objectif de l'étude	4
1.2 Historique	4
1.3 Provenance des bruts raffinés par les raffineries du Québec en 1978	5
2. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSES	7
2.1 ECHANTILLONNAGE	7
2.1.1 Sélection des bruts et résidus échantillonnés	7
2.1.2 Procédures d'échantillonnage	7
2.2 ANALYSES	9
2.2.1 Méthodes analytiques	9
2.2.1.1 Analyse par activation neutronique (AAN)	9
2.2.1.2 Analyse du soufre et de la densité (OAPI)	10
2.2.2 Résultats	10
2.2.3 Fiabilité de la méthode d'AAN	11
3. LE MERCURE	13
3.1 Le mercure dans les pétroles bruts	13
3.2 Le mercure dans les huiles résiduelles	13
3.3 Emissions de mercure dans l'atmosphère du Québec en 1978	14
4. L'ARSENIC	18
4.1 L'arsenic dans les pétroles bruts	18
4.2 L'arsenic dans les huiles résiduelles	19
4.3 Emissions d'arsenic dans l'atmosphère du Québec en 1978	20
5. AUTRES ELEMENTS TRACES	22
REFERENCES	24

RESUME

Les ministères de l'environnement du Québec et du Canada ont évalué pour 1978 les émissions atmosphériques de mercure et d'arsenic provenant de la combustion de produits pétroliers. Pour ce faire, des échantillons de pétroles bruts ont été prélevés dans les sept (7) raffineries du Québec en 1978.

A partir des résultats d'analyse dans les bruts, les émissions de mercure susceptibles d'être rejetées à l'atmosphère ont été estimées entre 0.55 et 0.84 tonne pour 1978 alors que les émissions d'arsenic étaient estimées à 1.26 tonne pour la même période.

Des échantillons de résidus de distillation ont également été prélevés et analysés afin de comparer les concentrations de mercure et d'arsenic avec celles trouvées dans les bruts et connaître la distribution de ces éléments dans les fractions lourdes provenant de la distillation du pétrole. De ces observations, il semble que le mercure se concentre davantage dans les fractions légères du pétrole alors que l'arsenic se concentre dans les fractions lourdes.

Pour chacun des échantillons prélevés, la concentration des onze (11) éléments traces suivants fut également mesurée: Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Sn, Sb, Ba. Le mercure, l'arsenic et les autres éléments traces ont été analysés par activation neutronique.

LISTE DES TABLEAUX

		<u>PAGE</u>
TABLEAU I	Pétroles bruts raffinés au Québec en 1978.	6
TABLEAU II	Analyses d'échantillons étalons NBS-SRM-1634	11
TABLEAU III	Comparaison des concentrations de mercure dans les bruts et résidus.	16
TABLEAU IV	Produits pétroliers raffinés au Québec en 1978.	17
TABLEAU V	Comparaison des concentrations d'arsenic dans les bruts et résidus.	21
TABLEAU VI	Comparaison des concentrations d'éléments traces dans les bruts et résidus.	23

LISTE DES ANNEXES

- ANNEXE I Identification des bruts et résidus échantillonnés.
- ANNEXE II Procédures d'échantillonnage et schémas.
- ANNEXE III Rapport de l'Institut de génie nucléaire.
Ecole Polytechnique de Montréal.
- ANNEXE IV Résultats analytiques.

1. INTRODUCTION

1.1 Objectif de l'étude

L'étude avait pour but de préciser l'importance des produits pétroliers comme générateurs de mercure et d'arsenic dans l'environnement du Québec.

A la même occasion, les concentrations de onze (11) éléments traces ont été déterminées dans les pétroles bruts et résidus de distillation.

1.2 Historique

Lors de l'inventaire national de 1970, on indiquait que pour le Québec, la combustion de produits pétroliers était la deuxième plus importante source d'émissions de mercure à l'atmosphère. On estimait alors à 5,8 tonnes (29% du total) la quantité annuelle de mercure émise par ces procédés de combustion. Les usines de chlore et de soude caustique pour leur part étaient jugées responsables de 6,9 tonnes d'émissions (34% du total). En se basant sur ces chiffres, on devrait normalement supposer que maintenant que deux des trois usines de chlore et de soude caustique utilisant le procédé au mercure ont fermé leurs portes, la combustion de produits pétroliers est la plus grande responsable de l'émission de mercure à l'atmosphère.

En effet, l'application de règlements visant les usines de chlore et de soude caustique et l'augmentation de la consommation de produits pétroliers, permettent de croire que la quantité de mercure émise à l'atmosphère provenant de la première source a considérablement diminué alors que celle provenant de la seconde a augmenté.

L'inventaire de 1970 est basé sur les travaux de Booth & Brown: "Atomic Absorption Determination of Emissions of Mercury from Generating Stations" où des valeurs de 0.1 à 0.39 ppm de mercure dans les huiles lourdes résiduelles sont mentionnées.

Cependant, après quelques recherches dans la littérature et suite à l'étude de l'Association Pétrolière pour la Conservation de l'Environnement Canadien (APCE) en 1977 dont toutes les valeurs en mercure étaient inférieures à 10 ppb pour les bruts et huiles résiduelles, il apparaissait nécessaire de réévaluer les inventaires précédents.

D'autre part, l'arsenic étant maintenant considéré comme une substance dangereuse et faisant l'objet de plusieurs recherches pour la préparation de règlements, il s'avérait utile - même si aucun projet de règlement ne vise le pétrole - de connaître l'apport en arsenic dans l'air ambiant provenant de l'utilisation de produits pétroliers.

1.3 PROVENANCE DES BRUTS RAFFINES PAR LES RAFFINERIES DU QUEBEC EN 1978.

En 1978, les sept (7) raffineries du Québec ont traité un total de 191,944,000 barils, soit 525,870 barils par jour.

La provenance des bruts pour cette période est la suivante:

CANADA	:	47%
MOYEN-ORIENT & AFRIQUE:		25%
VENEZUELA	:	22%
USA & MEXIQUE	:	2%
AUTRES PROVENANCES	:	4%

Pour plus d'informations sur la provenance des bruts, veuillez consulter le tableau I.

En 1978, les raffineries du Québec ont utilisé à pleine capacité le pipeline TORONTO-MONTREAL, soit environ 250,000 barils/jour.

Le pipeline Portland-Montréal a livré quotidiennement en 1978, 200,000 barils aux raffineries de l'est de Montréal. Quant à la Cie Ultramar, son pétrole brut est reçu par bateau à son port situé à St-Romuald.

2. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSES

2.1 ECHANTILLONNAGE

2.1.1 Sélection des bruts et résidus échantillonnés

Un total de dix-sept (17) pétroles bruts et de dix-huit (18) résidus de distillation (atmosphérique ou sous vide) ont été échantillonnés dans le cadre de cette étude. La sélection des bruts et résidus se fit à partir des prévisions d'achats de bruts des sept (7) raffineries québécoises pour 1978 qui nous furent fournies à l'automne 1978.

Un programme d'échantillonnage de vingt (20) bruts et de vingt (20) résidus fut alors organisé. Les 20 pétroles bruts identifiés représentaient alors environ 90% du volume total raffiné au Québec et devaient être échantillonnés dans les différents pipelines alimentant les raffineries. La période d'échantillonnage s'échelonna de Décembre 78 à Avril 79 à cause de divers retards et contretemps dans les livraisons de bruts. Malgré tout, la majorité des échantillons intéressants ont été obtenus, soit 15 sur les 20 initialement prévus. Deux (2) autres échantillons de bruts importés furent également pris.

Initialement, notre intention était d'échantillonner vingt (20) résidus de distillation sous vide provenant de l'alimentation la plus pure possible des vingt (20) pétroles bruts pré-sélectionnés. En pratique toutefois, nous avons dû modifier considérablement cette partie du programme d'échantillonnage à cause des modes d'opération très complexes et variés des raffineries. Les 18 échantillons de résidus collectés proviennent principalement de 14 des bruts similaires à ceux qui furent échantillonnés. On retrouve des résidus de distillation atmosphérique et sous vide ainsi que différents mélanges. On retrouve en annexe I l'identification des bruts et résidus échantillonnés.

2.1.2 Procédures d'échantillonnage

Tous les échantillons, à l'exception d'un résidu, furent pris soit dans les pipelines acheminant les pétroles bruts aux raffineries, soit dans les lignes acheminant les résidus aux réservoirs ou aux

autres étapes du procédé de raffinage. En règle générale, un ou plusieurs échantillons à la pige furent pris plutôt que d'utiliser l'échantillonneur automatique. Les principales raisons pour ce faire étaient d'éviter les mélanges de bruts au début et à la fin du pompage dans les pipelines ainsi que la multiplication des contenants intermédiaires. Les échantillons étaient donc pris au milieu de la période de pompage prévue d'un brut lorsqu'un seul échantillon était pris. Lorsque plusieurs échantillons à la pige étaient pris pour le même brut, on les échelonnait au premier quart, milieu et dernier quart de la période de pompage prévue pour en faire un composé.

Les échantillons de résidus pour leur part consistent en des échantillons uniques. Les conditions d'alimentation et d'opération de l'équipement de raffinage ont été notées lors de la prise des échantillons.

Dans tous les cas, des procédures ont été prises pour éviter les contaminations. En annexe II on retrouve la procédure habituelle d'échantillonnage automatique avec schéma descriptif, ainsi que la procédure d'échantillonnage qui fut suivie dans le cadre de cette étude. Les échantillons de pétrole furent pris à une température d'environ 45°C et ceux de résidus de distillation à une température d'environ 200°C. Les échantillons furent entreposés à la température ambiante (21°C), un maximum de dix (10) jours avant d'être acheminés à l'Ecole Polytechnique de Montréal pour analyse. L'entreposage à l'Ecole Polytechnique était fait dans un réfrigérateur.

2.2 ANALYSES

2.2.1 Méthodes analytiques

2.2.1.1 Analyse par activation neutronique (AAN)

Toutes les analyses de pétroles bruts et de résidus de distillation à l'exception du soufre et de la densité ($^{\circ}$ API) ont été effectuées sous contrat par l'Institut de génie nucléaire de l'Ecole Polytechnique de Montréal.

La méthode d'analyse utilisée, l'analyse par activation neutronique, est basée sur l'aptitude qu'a un noyau d'absorber un neutron - lorsque soumis à un bombardement neutronique - pour donner un isotope radioactif (radio nucléide) du même élément. La mesure par spectrométrie γ de l'activité pour une bande d'énergie correspondant à la réaction neutronique analysée permettra de déterminer, par comparaison avec un standard, la quantité de l'élément recherché dans l'échantillon.

En annexe III, on retrouve le rapport de l'Ecole Polytechnique ainsi qu'une note explicative décrivant de façon très détaillée la méthode expérimentale utilisée et le principe de celle-ci.

La précision de la méthode est reliée directement à l'erreur statistique sur le comptage des désintégrations de radionucléides et est spécifiée pour chaque échantillon. Elle correspond à un intervalle de confiance de 68% (1σ).

Dans le cas où la bande d'énergie correspondant à la réaction neutronique d'intérêt est perdue dans le "bruit de fond" de l'ensemble des autres réactions neutroniques, on peut évaluer la limite supérieure de concentration de l'élément recherché. Dans le cas présent, les valeurs mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73% (3σ).

Les éléments suivants furent analysés par AAN: Hg, As, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Sn, Sb, Ba.

2.2.1.2 Analyse du soufre et de la densité ($^{\circ}$ API)

Les échantillons de pétroles bruts et de résidus ont été soumis, après l'analyse par AAN, aux laboratoires des différentes raffineries ayant participé à l'étude. Les analyses de densité ont été faites à l'aide d'hydromètres alors que différentes méthodes standardisées furent utilisées pour analyser le soufre. En général, on utilise des appareils automatiques utilisant la spectrométrie X pour mesurer un radioisotope du soufre (Type P.G.T.-100). D'autres méthodes telles ASTM-D-3120 (Oxidative Micro Coulometry) ou ASTM-D-1552 (Four Leco) ont été utilisées.

2.2.2 Résultats

Les résultats analytiques sont présentés globalement en annexe IV. Les numéros d'échantillons utilisés vont de BQ-789-1 à BQ-789-17 pour les pétroles bruts et de RQ-789-1 à RQ-789-19 pour les résidus de distillation atmosphérique et sous vide. Toutefois, l'échantillon RQ-789-14 est un échantillon du National Bureau of Standards (SRM 1634).

On présente alternativement les pétroles bruts et les résidus de distillation correspondants. On doit noter que ces derniers ne sont pas nécessairement produits à partir de brut provenant de la même livraison que le brut échantillonné et analysé. Quelques informations supplémentaires sont également présentées:

- Pour les pétroles bruts: la densité ($^{\circ}$ API) typique et le contenu de soufre typique du pétrole brut. Les valeurs ont été fournies par la raffinerie où était acheminé le pétrole échantillonné.
- Pour les résidus de distillation: la provenance, le point de coupe ($^{\circ}$ C), le rapport résidu / brut, la densité moyenne ($^{\circ}$ API) et le contenu de soufre du lot de résidu correspondant à l'échantillon.

2.2.3 Fiabilité de ma méthode d'AAN

Les résultats analytiques de trois (3) échantillons étalons identiques (SRM-1634) du National Bureau of Standards sont montrés au tableau II ci-dessous. Un de ces échantillons, soit RQ-789-14, fut fourni à Environnement Canada dans le cadre de la présente étude, pour analyse par l'Ecole Polytechnique. Les deux autres avaient été préalablement fournis respectivement à l'Ecole Polytechnique qui l'a analysé dans le cadre de cette étude et à l'université de Washington qui l'a analysé dans le cadre de l'étude de l'APCE (1977).

Un désaccord fut remarqué pour l'arsenic lors de l'analyse des deux premiers échantillons par l'Ecole Polytechnique. De plus, un désaccord pour le manganèse fut noté lors de l'analyse de l'échantillon RQ-789-14. Ces deux échantillons furent donc ré-analysés deux fois pour plusieurs éléments afin de vérifier la possibilité d'une contamination.

TABLEAU II

ANALYSES D'ECHANTILLONS ETALONS

Eléments analysés	Valeurs Certifiées par NBS	E C H A N T I L L O N S				
		SRM-1634 E.P.M.		SRM-1634 RQ-789-14		SRM-1634 APCE
Hg (ppb)	2.3 *	< 6		< 21		< 12
As (ppb)	95 *	44 ± 2		55 ± 2		--
Na (ppm)		12.5 ± 0.3	12.3 ± 0.3	29.8 ± 4.6	32.6 ± 3.0	11.2 ± 0.7
Cl (ppm)		12.5 ± 0.6	12.3 ± 0.9	26.8 ± 1.1	24.7 ± 0.8	7.8 ± 0.51
V (ppm)	320 ± 15	336 ± 12		--		312 ± 16.4
Cr (ppb)	90*	< 103		< 351		92.6 ± 9.6
Mn (ppb)	120*	112 ± 6	118 ± 6	274 ± 6	293 ± 6	--
Co (ppb)		310 ± 16		295 ± 66		301 ± 14
Ni (ppm)	36 ± 4	35.5 ± 0.3		31.2 ± 3.6		37.4 ± 1.5
Cu (ppm)		--		< 33.7		--
Zn (ppb)		--		< 438		--
Se (ppb)		< 305		< 277		172 ± 18.4
Cd (ppb)	< 10*	< 28		< 99		--
Sn (ppb)				< 489		
Sb (ppb)				11 ± 1		
Ba (ppb)				177 ± 42		

* valeur non certifiée mais suggérée par N.B.S.

On remarque donc que les analyses des échantillons standards montrent une différence à peu près constante pour l'arsenic. Cette différence peut s'expliquer de deux façons: soit que la valeur suggérée par N.B.S. soit inexacte, ou soit, plus plausiblement tel que mentionné par Bergerioux & Zikovsky et observé par Powers et al., qu'il y ait diffusion de l'arsenic dans les contenants de polyéthylène durant et après l'irradiation ou qu'il y ait instabilité relative des composés naturels de l'arsenic (arsine AsH_3) dans les échantillons, instabilité attribuée à une combinaison d'oxydation et d'absorption. Quoi qu'il en soit, la validité des analyses obtenues pour l'arsenic n'est pas tout à fait claire et il est impossible d'affirmer avec certitude que le facteur approximatif de deux (2) que l'on observe entre la valeur suggérée et la valeur analysée puisse être retenu et considéré comme constant pour fin d'interprétation des résultats.

L'échantillon RQ-789-14 a montré des différences importantes pour Na, Cl et Mn. L'étude des valeurs obtenues suggère fortement une contamination par le chlorure de sodium et le manganèse.

Les analyses de Hg, V, Cr, Ni et Cd, pour leur part démontrent un bon accord avec les valeurs suggérées par N.B.S. pour leur échantillon SRM-1634.

Il semble donc que les résultats soient tout à fait acceptables tout en gardant une certaine réserve pour les analyses d'arsenic.

Si on compare les résultats obtenus avec ceux du rapport APCE, on constatera des différences analytiques pour certains bruts de même source. On devra se rappeler en interprétant ces résultats que les analyses faites à l'Ecole Polytechnique comportent les différences suivantes:

- La puissance utilisée (SLOWPOKE II) à l'Ecole Polytechnique est inférieure à celle utilisée à l'Université de Washington (TRIGA MARK III).
 10^{12} neutrons. $cm^2 \text{ sec}^{-1}$ vs 8×10^{12} n. $cm^2 \text{ sec}^{-1}$.
- Les réactions nucléaires étudiées pour l'analyse des échantillons sont différentes dans le cas des éléments suivants: Ni, Cu, Zn, Se, Sb, Ba, Hg.

3. LE MERCURE

3.1 Le mercure dans les pétroles bruts

Les concentrations de mercure ont été compilées dans l'annexe IV.

Le mercure n'a pas été décelé dans 40% des échantillons analysés. Pour ces échantillons, la limite de détection a varié entre 3 ppb et 72 ppb. Cette variation dans la limite de détection est due aux interférences causées par les différents isotopes des éléments présents dans les échantillons et qui masquent la bande d'énergie de l'élément sélectionné.

Avec les résultats obtenus, on situe la concentration moyenne inférieure en mercure dans les pétroles bruts à 21 ppb. Cette moyenne est obtenue en attribuant la valeur de 0 ppb pour chacun des échantillons dans lequel le mercure n'a pas été décelé. Quant à la concentration moyenne supérieure, elle se situe à 32 ppb. Celle-ci est obtenue en attribuant la limite de détection comme la concentration en mercure pour chacun des échantillons pour lequel le mercure n'a pas été décelé.

Prenons comme exemple l'échantillon BQ-789-2. La concentration en mercure est 67 ppb. Pour calculer la concentration moyenne inférieure, la concentration de 0 ppb a été utilisée. Pour trouver la concentration moyenne supérieure, on a utilisé la valeur de 67 ppb. Etant donné qu'un seul échantillon de chaque brut a été prélevé, une moyenne arithmétique a été préférée à une moyenne pondérée d'après la répartition des bruts. Certaines variations dans les concentrations pourraient avoir lieu pour divers échantillons d'un même brut.

Ainsi, ces variations pourraient être minimales durant une certaine période pour des bruts qui ne proviennent que d'un champs pétrolifère (exemple: Bow River). Cependant, pour d'autres bruts qui proviennent d'un mélange de plusieurs champs pétrolifères, on peut s'attendre à

des variations plus importantes. (exemple: le brut canadien MIX SOUR BLEND provient d'un mélange possible de vingt (20) champs pétrolifères).

En groupant par origine les différents pétroles échantillonnés, on s'aperçoit que les variations de concentrations de mercure dans les pétroles bruts sont similaires d'un pays à l'autre.

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de l'étude d'APCE en 1977. Le mercure avait été analysé dans dix-huit (18) échantillons de pétroles bruts. Les concentrations ont varié entre non-détectable et 8.6 ppb.

Les résultats de la présente étude sont donc supérieurs à ceux obtenus par l'étude de APCE. Pour le moment, on ne peut élucider cette différence car même si la puissance des réacteurs et les réactions nucléaires étudiées sont différentes, les résultats devraient être semblables.

3.2 Le mercure dans les huiles résiduelles

Le mercure dans les résidus n'a été décelé que dans 1 seul des 18 échantillons. La limite de détection variait entre 4 et 44 ppb.

Il a été possible de comparer les concentrations de mercure dans les pétroles bruts avec les concentrations de mercure dans les huiles résiduelles pour 8 pétroles bruts (voir tableau III).

Ces comparaisons démontrent que le mercure se concentre davantage dans les fractions plus légères du pétrole contrairement à d'autres éléments (Mn, As, S) pour lesquels il y a une plus grande concentration dans les fractions plus lourdes.

3.3 Emissions de mercure dans l'atmosphère du Québec en 1978

Avec les concentrations de mercure analysées dans les pétroles bruts, les émissions de mercure à l'atmosphère ont pu être estimées pour l'année 1978. Les émissions ont été calculées

avec des concentrations de 21 ppb et 32 ppb pour donner respectivement 0,55 tonne/an et 0,84 tonne/an. Ces calculs sont basés sur une production de 191,944,000 barils de bruts traités au Québec en 1978, ayant une densité moyenne de 34° API.

Aucune correction n'a été apportée pour l'utilisation des produits raffinés à des fins autre qu'énergétique. Ceux-ci représentaient 8.5% des produits de raffinage. Ils servent de base à la pétrochimie, à la fabrication des huiles, graisses et bitumes. Le tableau IV indique l'utilisation des produits raffinés pour 1978.

TABLEAU III

COMPARAISON DES CONCENTRATIONS DE MERCURE

DANS LES BRUTS ET RESIDUS

NOM DU BRUT	CONCENTRATIONS DE MERCURE (PPB)		RAPPORT DES CONCENTRATIONS	RAPPORT DES VOLUMES RESIDU PRODUIT/BRUT	TEMPERATURE DE COUPE °C	REMARQUES
	BRUT / RESIDU		RESIDU / BRUT			
U.S. Domestic	35	< 22	< 0.63	0.077	N.D.	Résidu de distillation sous vide.
M.S.O.	49	< 27 < 26*	< 0.55 < 0.53	0.25 0.11	N.D. 550°C	Résidu de distillation sous vide.
Condensat (CND)	24	< 36	< 1.5	0.059	N.D.	Résidu de distillation mélangé à d'autres fractions
Basrah	46	< 36*	< 0.78	0.22	565°C	Résidu asphaltique.
Lagomedio	18	7	0.39	0.494	N.D.	Résidu de distillation atmosphérique.
Lagomar	53	< 27	< 0.51	0.23	540°C	Résidu de distillation sous vide.
Arabe Léger	54	< 30	< 0.55	0.182	565°C	Résidu de distillation sous vide.
Oriente	41	< 15	< 0.37	0.466	N.D.	Résidu de distillation atmosphérique.

* Ne provient pas d'un brut pur à 100%.

PRODUITS PÉTROLIERS RAFFINÉS
AU QUÉBEC (1970)

PRODUITS PÉTROLIERS RAFFINÉS AU QUÉBEC x 1000 M ³	PRODUITS PÉTROLIERS RAFFINÉS											
	Gaz raffiné	Gaz de distillation	Essence à retour	Mazouts pour trains	Carburant diesel	Mazouts légers	Mazouts lourds	Coke pétrolier	Essence d'aviation	Carburant pour aéroplanes	Produits raffinés	Total des produits raffinés
Production	446.1	1070.4	9403.9	1053.1	2249.1	5747.1	5725.2	119.0	83.6	1181.2	2617.1	30695.9
Exportations			74		27.1	266.3	1241.2				103.5	1712.0
Importations					0.2		1500.2	313.8			27.3	1841.4
Transferts inter-régions	43.4		-965.1	-13.4	-70	-289.4	-1449.1		-49.7	-198.1	-279.5	-3270.7
Variations des stocks	6.1		-184.4	-95.8	-133.3	-659.8	-317.2		-5.1	28.5	-177.0	-1538.0
Transferts inter-produits	-65		136.6	-526.3	202.5	33.6	134.4		-2.3	-17.4	121.4	17.5
Autres matières utilisées	NEG.		10.7			0.2					10.7	21.6
Disponibilité	488.5		8696.6	609.2	2488.1	5885	5986.7	432.8	36.7	937.2	2570.5	29131.6

TABLEAU IV (suite)

PRODUITS NON ENERGETIQUES x 1000 M ³	PRODUITS NON ENERGETIQUES					
	ALIMENTATION PÉTROLIQUE	PRODUITS A SPECIAUX BASE DE NAPHTAS	ASPHALTE	GRAISSES & LUBRIFIANTS	AUTRES	TOTAL NON-ENERGETIQUE
Production	51% 1326.2	63.4	46% 1206.9	9% 232.2	-211.6	2617.1
Exportations	7.7		62.1	0.1	33.6	103.5
Importations		1.8	NEG.	24.1	1.4	27.3
Transferts inter-régions	47.2	20.5	-421.5	-40.1	114.3	-279.5
Variations des stocks	18.2	-1.9	-12.3	9	-189.9	-177
Transferts inter-produits	164.6	-8.5	0.1	0.3	-35.1	121.4
Autres matières utilisées					10.7	10.7
Disponibilité	1512.1	79.1	735.7	207.5	36.1	2570.5

4. L'ARSENIC

4.1 L'Arsenic dans les pétroles bruts

Les concentrations d'arsenic ont été compilées dans l'annexe IV.

L'arsenic a été détecté dans tous les échantillons. En groupant les résultats par pays d'origine, on s'aperçoit que les bruts de l'Afrique et du Moyen-Orient ont des concentrations moins élevées que les bruts d'autres provenances.

Les analyses montrent des concentrations variant entre 4 et 120 ppb avec 1 échantillon à 248 ppb. La concentration moyenne pour les 17 échantillons de bruts est de 48 ppb.

Lorsqu'on compare les résultats obtenus avec ceux de l'étude de APCE en 1977, on s'aperçoit que l'ordre de grandeur est le même pour les deux (2) études. Les résultats de APCE variaient entre 2.5 ppb et 95 ppb avec une concentration moyenne de 31 ppb pour 17 échantillons de brut.

Pour les quatre (4) pétroles bruts qui font partie des deux (2) études, les concentrations suivantes ont été observées:

	<u>Etude de APCE</u>	<u>Etude actuelle</u>
Bow River	79	120
Lagomar	28	22
Lagotreco	25	61
Mixed Sour Blend	13	31
	12	

Les résultats sont donc dans le même ordre de grandeur pour un même échantillon de brut.

4.2 L'arsenic dans les huiles résiduelles

Les concentrations d'arsenic dans les résidus ont été compilées à l'annexe IV.

Les analyses montrent des concentrations variant entre < 12 ppb et 288 ppb avec une concentration moyenne de 83 ppb.

Ces résultats sont donc comparables avec ceux de l'étude de APCE de 1977. En effet, cette étude avait donné des résultats variant entre 15 et 220 ppb avec une concentration moyenne de 89 ppb pour dix (10) échantillons de mazout no.6 et de combustible de raffinerie (mélange lourd).

Bien qu'il existe une différence entre le genre d'échantillon analysé, on peut dire que les résultats des deux (2) études sont comparables.

Ces concentrations d'arsenic dans les résidus ont été comparées avec les concentrations dans les bruts. Sur l'ensemble des échantillons, le rapport des concentrations résidus/bruts a été de 2.6. On note donc une tendance vers une concentration d'arsenic dans les fractions lourdes du pétrole.

On a également examiné ces rapports pour certains bruts spécifiques. Ceux-ci ont varié entre 1.2 et 5.0 (voir Tableau V).

Vu que les concentrations sont infimes, il faut surtout examiner les tendances et non pas chacun des rapports individuellement. Ainsi, pour trois (3) cas, on retrouve plus d'arsenic dans le résidu que dans le brut (Lagomédio, Iran Lourd et Golfe de Suez).

Il est aussi normal de penser que ce rapport peut varier avec la température de coupe du résidu. Plus cette température de coupe est élevée, plus la fraction est lourde et plus le rapport des concentrations résidus/bruts devrait être élevé.

4.3 Emissions d'arsenic dans l'atmosphère du Québec en 1978

En prenant une concentration moyenne d'arsenic de 48 ppb dans les bruts du Québec, les émissions ont pu être évaluées à 1.26 tonne pour l'année 1978.

Tout comme pour le mercure, aucune correction n'a été apportée pour l'utilisation des produits raffinés à des fins autres qu'énergétiques.

De plus, il faut se rappeler qu'une partie de l'arsenic peut être absorbée par les différents catalyseurs utilisés par les raffineurs et également une partie peut demeurer dans les cendres lors de la combustion. Ceci est également valable pour les autres éléments analysés. Les émissions mentionnées sont donc les émissions maximales pouvant se retrouver dans l'atmosphère.

TABLEAU V

COMPARAISON DES CONCENTRATIONS D'ARSENIC
DANS LES BRUTS ET RESIDUS

NOM DU BRUT	CONCENTRATIONS D'ARSENIC (PPB)		RAPPORT DES CONCENTRATIONS	RAPPORT DES VOLUMES RESIDU PRODUIT/BRUT	TEMPERATURE DE COUPE °C	REMARQUES
	BRUT	RESIDU	RESIDU / BRUT			
U.S. Domestic	90	213	2.37	0.077	N.D.	Résidu de distillation sous vide.
Bow River	120	188	1.57	0.266	475	Résidu asphaltique
M.S.O.	31	50	1.61	0.25	N.D.	Résidu de distillation sous vide.
Condensat (CND)**		155*	5.0	0.11	550	" "
	4	59	14.75	0.059	N.D.	Résidu mélangé à d'autres fractions. Problèmes d'opération.
Basrah	4	14*	3.50	0.22	565	Résidu asphaltique
Lagomedio	19	73	3.84	0.494	N.D.	Résidu de distillation atmosphérique.
Lagomar	22	64	2.91	0.23	540	Résidu de distillation sous vide.
Arabe Léger	8	<12	< 1.5	0.182	565	" " "
Oriente	10	13	1.3	0.466	N.D.	Résidu de distillation atmosphérique.
Tia Juana Léger	18	47	2.61	0.216	356.8	Résidu de dist. sous vide
Iran Lourd	9	36	4.0	0.516	343.3	Résidu de dist. atmosphérique
Laguna	248	288	1.16	0.776	365.6	" " "
Mélange Saharien	14	34*	2.43	0.285	312	" " "
Golfe de Suez	10	31	3.1	0.476	330	" " "

* Ne provient pas d'un brut pur à 100%.

** Non utilisé pour fins de calculs dans le texte.

5. AUTRES ELEMENTS TRACES

Des analyses ont été faites dans les pétroles bruts et les résidus pour les onze (11) éléments traces suivants:

Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Sn, Sb et Ba. Ces données sont indiquées en annexe IV.

On n'a pas décelé de Cr, Cu, Cd, et Sn dans les pétroles bruts ni de Cu, Cd et Sn dans les résidus.

La concentration des éléments dans les résidus a été comparée aux concentrations dans les pétroles bruts. Ces rapports apparaissent au tableau VI à la page suivante.

Bien que ces rapports n'aient pas été examinés statistiquement, il semble que pour le Mn et le Ni il y aurait une certaine concentration dans les résidus.

Etant donné la diversité des résultats pour le Ba, Sb, Zn, Se et Co, on ne peut affirmer une telle hypothèse pour ces éléments.

REFERENCES

- G.W. POWER & al.,
Anal. chem. 31 (1959), 1589

- C. BERGERIOUX & L. ZIKOVSKY - Ecole Polytechnique de Montréal.
Determination of 18 trace elements in petroleum and its derivatives by neutron activation with a small nuclear reactor. (11 p.)
Subvention du Conseil National de la Recherche du Canada No. A-0848.

- L. ZIKOVSKY & J.L. GALINIER - Institut de génie nucléaire - Ecole Polytechnique de Montréal.
Mesure par analyse par activation neutronique des concentrations en éléments traces dans des pétroles bruts et des résidus de distillation.
(Contrat no. 04 SS KE 204-8-1343, Pêches et Environnement Canada), Juillet 1979 (12 p.).

- Correspondance et conversations avec MM. ZIKOVSKY & GALINIER - Institut de génie nucléaire - Ecole Polytechnique de Montréal.

- Analyse par activation neutronique. Ecole Polytechnique de Montréal. Note descriptive.

- Determination of trace elements in canadian petroleum, feed stocks and products.
PACE REPORT NO. 77-5 par Washington State University, Nuclear Radiation Center - Août 77.

- Informations et résultats analytiques provenant de l'Association Industrielle Laval, Montréal, Québec et des raffineries: Ultramar, B.P., C.P.I.L., Gulf Canada, Petrofina, Shell Canada et Texaco opérant au Québec.

- Inventaire national des sources et des émissions de mercure au Canada (1970).
Rapport APCD 73-5F - Pêches et Environnement Canada.

- Inventaire national des sources et des émissions d'arsenic (1972).
Rapport APCD 75-5 - Pêches et Environnement Canada.

ANNEXE I

IDENTIFICATION DES BRUTS

ET RESIDUS ECHANTILLONNES

IDENTIFICATION DES ECHANTILLONS

PETROLES BRUTS

<u>NO.</u>	<u>NOM DU BRUT</u>	<u>ORIGINE</u>
BQ-789-1	U.S. Domestic	U.S.A.
2	Bow River	Canada
3	Mixed Sour Blend	Canada
4	Condensat	Canada
5	Light Sour Blend	Canada
6	Basrah	Iran
7	Tia Juana 102	Venezuela
8	Lago Medio	Venezuela
9	Lagomar	Venezuela
10	Arabe Léger	Arabie Saoudite
11	Oriente	Equateur
12	Tia Juana Léger	Venezuela
13	Lagotreco	Venezuela
14	Iran Lourd	Iran
15	Laguna	Venezuela
16	Mélange Saharien	Algérie
17	Golfe de Suez	Egypte

IDENTIFICATION DES ECHANTILLONS

RESIDUS

<u>NO.</u>	<u>DESCRIPTION</u>	<u>PROVENANCE (bruts)</u>
R.Q.-789-1	Résidu de distillation sous vide	- I.P. Sour 90% - Light Sour Blend 5% - Autres 5%
R.Q.-789-2	Résidu de distillation sous vide	- Lagomar 100% dont 90% proviennent du lot échantillonné par BQ-789-9
R.Q.-789-3	Résidu de distillation sous vide: pour production d'asphalte	- Bow River 100%
R.Q.-789-4	Résidu de distillation sous vide	- U.S. Domestic 100%
R.Q.-789-5	Résidu de distillation sous vide	- Tia Juana Léger 90% - Tia Juana 102 8%
R.Q.-789-6	Résidu de distillation atmosphérique	- Oriente 100%
R.Q.-789-7	Résidu de distillation sous vide	- Oriente 50% (provenant de RQ-789-6) - M.S.O. 50%
R.Q.-789-8	Résidu de distillation atmosphérique	- Lagomedio 100%
R.Q.-789-9	Résidu de distillation sous vide	- Lagomedio 50% (provenant de RQ-789-8) - M.S.O. 50%
R.Q.-789-10	Résidu de distillation sous vide	- Forties (mer du nord) 91.2% - U.H.G. 6.2% - M.S.O. 1.8% - Bow River 1.8%
RQ-789-11	Résidu de distillation sous vide	- Arabe Léger 99%
RQ-789-12	Résidu de distillation atmosphérique.	- Iran Lourd 90.3% - Laguna 8.0% - Golfe de Suez 0.9% - Iran Léger 0.3% - Autres 0.5%

IDENTIFICATION DES ECHANTILLONS

RESIDUS (suite)

<u>NO.</u>	<u>DESCRIPTION</u>	<u>PROVENANCE (bruts)</u>
RQ-789-13	Résidu de distillation atmosphérique.	- Laguna 100%
RQ-789-14	Echantillon étalon du N.B.S.	- S.R.M. 1634
RQ-789-15	Résidu de distillation sous vide, mélangé avec les fractions distillées	- Condensat 100%
RQ-789-16	Résidu de distillation atmosphérique	- I.P.L. Mixed Sour Blend 100%
RQ-789-17	Résidu de distillation sous vide: pour production d'asphalte	- Basrah 94% - Lagmedio 6%
RQ-789-18	Résidu de distillation atmosphérique.	- Mélange saharien 98.4% - Condensat 1.6%
RQ-789-19	Résidu de distillation atmosphérique.	- Golfe de Suez 86.8% - BCF-17 10.6% - Arabe Léger 2.6%

ANNEXE II

PROCEDURES D'ECHANTILLONNAGE ET SCHEMAS

ANNEXE: II

PROCEDURES D'ECHANTILLONNAGE

1) CONTENANTS

Pour pétroles bruts: contenants de polyéthylène de haute densité de capacité de 1 gallon impérial. Couvercle vissé de même nature.

Pour résidus : contenants de pyrex de 1200 c.c. munis de couvercles à pression faits de caoutchouc.

2) PROCEDURES DE NETTOYAGE

- Remplir les contenants (et tremper les bouchons) avec de l'acide nitrique à 5% et laisser agir 16 heures.
- Rincer complètement avec de l'eau distillée.
- Sécher au four à 115°C pendant 16 heures.
- Sceller et identifier les contenants propres.

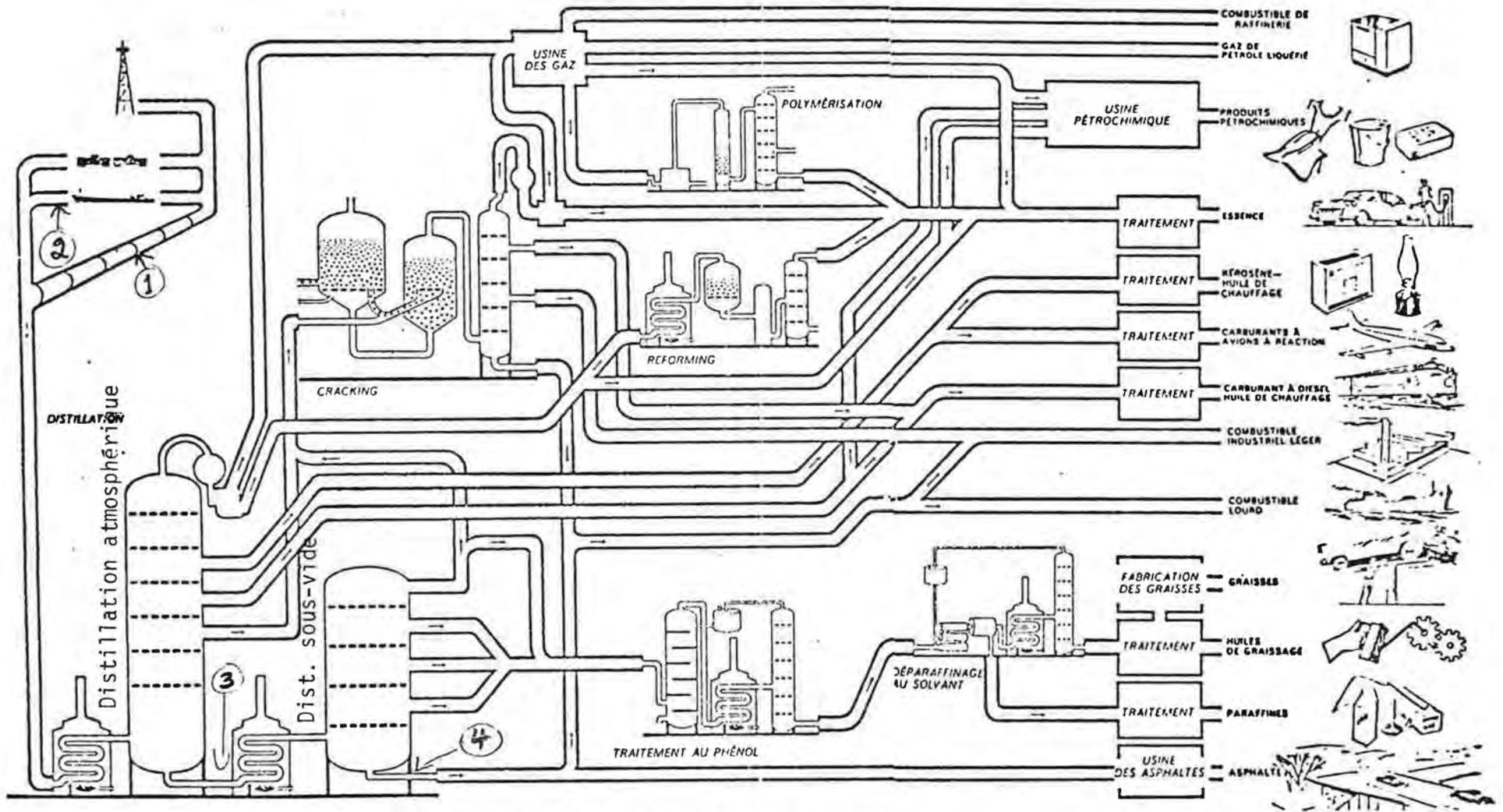
3) ECHANTILLONNAGE

- Emplir complètement les contenants.
- S'assurer que les bouchons sont bien fermés.
- Identifier les échantillons immédiatement.

4) REGLES GENERALES

- Purger abondamment les lignes d'échantillonnage afin d'assurer un échantillon représentatif.
- Eviter le début ou la fin de la période de pompage du pétrole brut dans le pipeline.
- Eviter l'utilisation de contenants intermédiaires ou de lignes & valves en autres matériaux que l'acier ordinaire ou inoxydable.

- ① ② Les pétroles bruts ont été échantillonnés dans les pipelines acheminant le pétrole provenant de l'ouest canadien ou importé au Québec par navires.
- ③ Les résidus de distillation atmosphérique proviennent de la première étape de distillation du procédé de raffinage.
- ④ Les résidus de distillation (sous-vide) proviennent de la seconde étape.

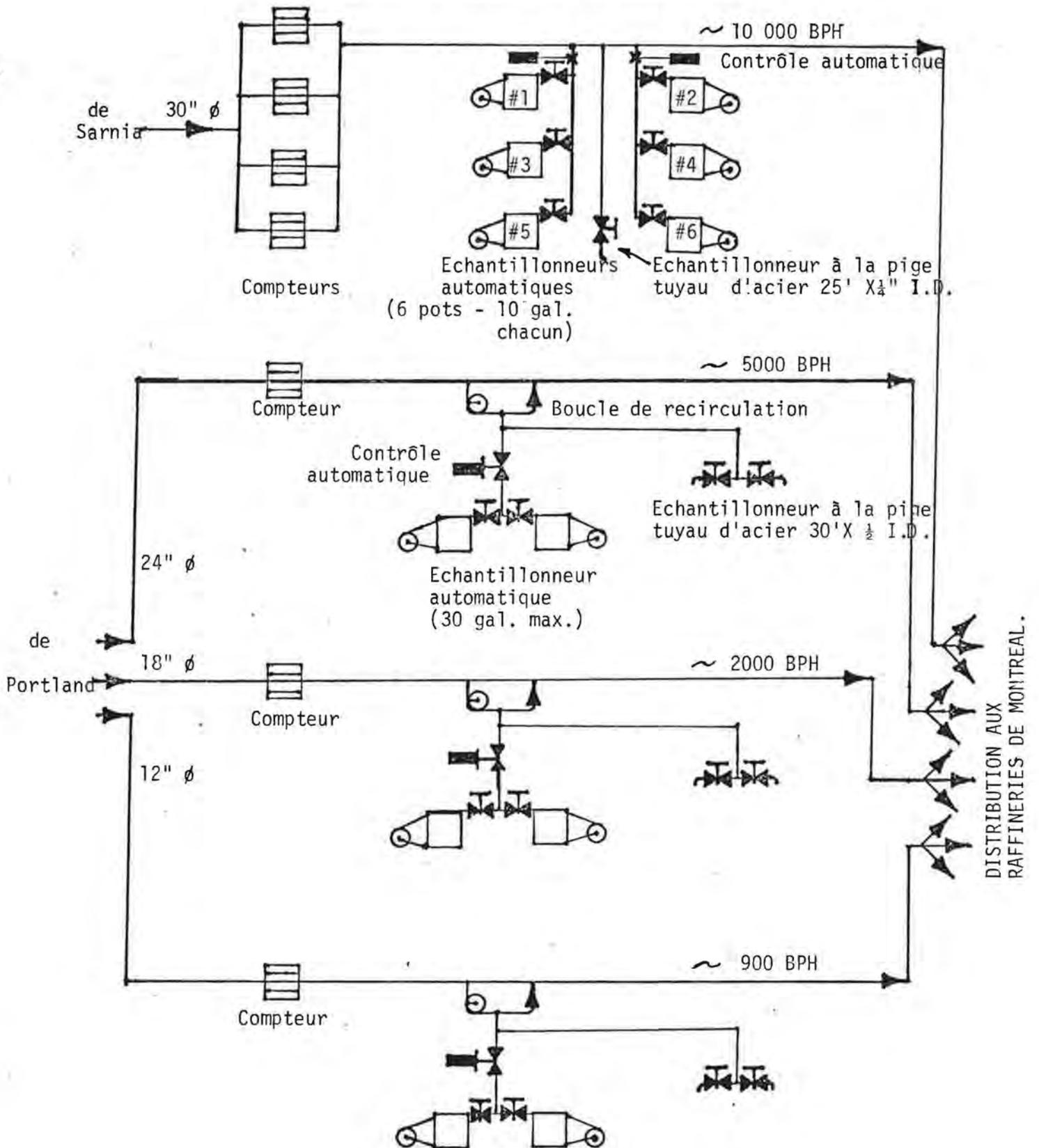


SCHEMA EXTRAIT DE: Le Pétrole hier, aujourd'hui et demain.
Compagnie Pétrolière Impériale Ltée

ANNEXE: II

SCHEMA DESCRIPTIF

DISTRIBUTION PAR PIPELINE A MONTREAL



ECHANTILLONNAGE AUTOMATIQUE

Une série de petits échantillons est prise par une valve rotative qui assure un échantillonnage proportionnel au débit de brut dans le pipeline. Le système est ajusté pour échantillonner un peu moins que la capacité des pots d'échantillonnage disponibles.

Une pompe de recirculation mélange l'échantillon dans le pot pour au moins 5 minutes avant la prise de l'échantillon final. Les pots sont alors nettoyés au varsol et essuyés avec des linges propres.

ANNEXE III

RAPPORT DE L'INSTITUT DE GENIE NUCLEAIRE

ECOLE POLYTECHNIQUE

DE MONTREAL

NOTE SUR L'ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE



ÉCOLE POLYTECHNIQUE

ÉCOLE D'INGÉNIEURS FONDÉE EN 1873
AFFILIÉE À L'UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

Campus de l'Université de Montréal
Case postale 6079, succursale "A"
Montréal, Québec H3C 3A7

le 30 juillet 1979.

Monsieur Alain Bernier
Pêches et Environnement Canada
1550 ouest, boul. de Maisonneuve
suite 410
Montréal, Québec
H3G 1N2

Cher Monsieur,

Nous vous adressons ci-joint le rapport final sur l'analyse des pétroles bruts et des résidus de distillation effectuée dans le cadre du contrat 04 SS KE 204-8-1343. Les résultats obtenus sur les quatre derniers échantillons que vous nous avez soumis, à savoir BQ-789-16, BQ-789-17, RQ-789-18 et RQ-789-19 figurent dans les tables 111 et 1V où ils ont été regroupés avec ceux des analyses précédentes, intitulés "résultats révisés", que nous vous avons adressés le 11 avril dernier.

Nous vous prions de croire, cher Monsieur Bernier, l'expression de nos sentiments distingués.

J. L. Galinier
Associé professionnel
de recherche
Institut de Génie Nucléaire.

Rapport final

MESURE PAR ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE
DES CONCENTRATIONS EN ELEMENTS TRACES
DANS DES PETROLES BRUTS ET DES RESIDUS DE DISTILLATION

préparé pour

Pêches et Environnement Canada

(Contrat 04 SS KE 204-8-1343)

par

L. Zikovsky, professeur

J.-L. Galinier, associé professionnel de recherche

Institut de génie nucléaire

juillet 1979

TABLES DES MATIERES

	Page
1. INTRODUCTION	1
2. Préparation des échantillons	1
3. Irradiations	2
4. Mesure des activités	3
5. Calcul des concentrations	3
6. Calcul des limites supérieures de concentrations	4
7. Interférences nucléaires	5
8. Résultats	6
9. Tableaux	
Caractéristiques des principales réactions nucléaires et des radioisotopes utilisés pour la mesure des concentrations en éléments recherchés	7
Conditions expérimentales	8
Analyse de pétroles bruts et de résidus Contrat 04SS KE204- 8-1343	9
Analyse de pétroles bruts et de résidus Contrat 04SS KE204- 8-1343	10
Résultats de l'analyse de l'huile standard NBS SRM-1634 . .	11
10. Références	12

Introduction

L'analyse par activation neutronique instrumentale a été mise en pratique pour déterminer les concentrations de 13 éléments dans 15 pétroles bruts et 17 résidus de distillation. Les éléments sur lesquels ont porté nos mesures sont les suivants: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Co, Cd, Sn, Sb, Ba et Hg. Les échantillons ont été irradiés dans le flux d'un réacteur nucléaire, et les isotopes stables des éléments présents conduisent, par capture neutronique, à des produits de réaction radioactifs émetteurs de radiations gamma monoénergétiques caractéristiques du radioisotope produit. La mesure de l'intensité des raies gamma émises permet, par comparaison avec celles émises par un standard, de calculer directement les concentrations des éléments correspondants. Les réactions nucléaires, par le biais desquelles les 13 éléments cités plus haut ont été mesurés, figurent dans le Tableau I, ainsi que les périodes de décroissance respectives des produits formés et les raies gamma correspondantes sélectionnées pour les mesures d'activité. La dernière colonne de cette table indique les conditions expérimentales dans lesquelles les mesures ont été effectuées.

Préparation des échantillons

Les pétroles bruts destinés à être analysés (série BQ-789) se présentent sous forme de liquides bruns à température ambiante. La viscosité des résidus (série RQ-789) est considérablement plus élevée et on a dû, dans la plupart des cas, les chauffer afin de pouvoir effectuer les prélèvements. Cette opération a été effectuée simplement à l'aide d'une plaque chauffante.

Avant prélèvement, les échantillons sont agités pendant deux minutes afin de les homogénéiser. Les échantillons prélevés à l'aide de pipettes jetables en polyéthylène sont ensuite transférés dans des capsules

de polyéthylène de 1.3 cc de capacité, préalablement traitées à l'acide nitrique et rincées à l'eau bidistillée, afin d'éviter les contaminations de surface. Ces capsules munies d'un bouchon de polyéthylène sont ensuite scellées à chaud à l'aide d'un fer à souder et encapsulées à leur tour dans une capsule de polyéthylène de 7 cc. Après irradiation, et avant de procéder au comptage, les échantillons sont transférés par mesure de précaution supplémentaire dans de nouvelles capsules de 1.5 cc tarées (sauf pour la mesure de Se). Le poids des échantillons prêts à être comptés s'échelonnent entre 600 mg et 1 g.

Dans le cas de la mesure du Sélénium, où la période de décroissance de 17.4 sec n'autorise pas un transfert de capsule, l'échantillon irradié est compté tel quel. Une série de mesures annexes, au cours desquelles des capsules vides ont été irradiées et comptées dans les mêmes conditions, n'a pas permis de déceler des quantités mesurables de cet élément.

Irradiations

Les irradiations ont été réalisées dans le réacteur SLOWPOKE II de l'Ecole Polytechnique. Le flux maximum disponible est de 10^{12} neutrons/cm². sec, flux auquel la majorité des irradiations ont été faites (voir Tableau II). Le temps maximum d'irradiation a été délibérément limité à 7 heures, compte tenu du fait qu'après 8 heures de fonctionnement à puissance maximum, le flux du réacteur baisse progressivement par suite de l'empoisonnement du combustible par le ¹³⁵Xe et à cause de l'effet de température.

Pour chaque pétrole brut et résidu, 4 échantillons ont été préparés et chacun soumis à des conditions d'irradiations différentes (voir le Tableau II pour les détails) résumées à la page suivante.

- a) Irradiations très courtes pour la mesure de Se
- b) Irradiations courtes pour la mesure de Cu
- c) Irradiations moyennes pour les mesures de Mn, Ni, Sn, Ba
- d,e) Irradiations longues pour les mesures de Cr, Co, Zn, As, Cd, Sb, Hg

Mesure des activités

Les mesures d'activité ont été réalisées à l'aide d'une chaîne de spectrométrie γ comprenant un détecteur à semi-conducteur de type Ge(Li), un analyseur de 4096 canaux avec sortie des résultats sur imprimante dans le cas où le traitement des données est effectué manuellement, ou enregistrement des données sur bande magnétique en vue de leur traitement ultérieur par ordinateur à l'aide d'un programme mis au point dans notre laboratoire (2).

Les caractéristiques du détecteur utilisé sont les suivantes:

- Type Ge(Li) Canberra
- Efficacité : 23.0% par rapport à un cristal NaI(Tl) de 7.5 cm x 7.5 cm, à une distance de 25 cm pour la raie de 1332 keV du ^{60}Co .
- Résolution : 1.95 keV pour la raie de 1332 keV du ^{60}Co .
- Rapport pic/compton = 46/1

Calcul des concentrations

Les concentrations C(ppb) ont été calculées à partir de la formule classique ci-dessous:

$$C(\text{ppb}) = (\text{SP}) \cdot e^{\lambda t_D} (\text{CA/W}) (1 - e^{-\lambda t_i}) / \lambda (1 - e^{-\lambda t_c})$$

où

SP = surface du pic sélectionné

CA = constante d'activation en nombre de coups/ng pour les conditions d'irradiation et de comptage choisies

W = poids de l'échantillon en g

λ = constante radioactive du radionucléide détecté (sec^{-1})

t_i, t_D, t_c = temps d'irradiation, de décroissance et de comptage (sec)

Pour chaque élément recherché, la constante d'activation CA a été mesurée en irradiant une quantité connue de cet élément ou d'un de ses composés non-hygroscopiques, et en effectuant les comptages dans des conditions similaires à celles mises en oeuvre pour le comptage des échantillons. Cette constante tient ainsi compte de l'efficacité du détecteur, de la géométrie de l'échantillon compté et des propriétés spectrales des radionucléides mesurés.

Calcul des limites supérieures de concentrations

Dans le cas où l'élément à doser n'a pu être détecté, une valeur supérieure de la concentration a été déterminée en utilisant un critère statistique fondé sur l'étude proposée par Currie (3). Cette limite a été calculée à partir du nombre d'impulsions $L_D = 3(\mu_B)^{1/2}$, où μ_B représente l'intégrale du fond continu prise sur une bande d'énergie correspondant à la raie γ utilisée pour la détection de l'élément en question pour un élément donné. Cette limite de détection est grandement influencée par la composition de l'échantillon par suite du recouvrement de la bande d'énergie sélectionnée par l'activité due au rayonnement des autres radioisotopes présents.

Interférences nucléaires

La composante rapide du flux neutronique (20% du flux thermique) peut induire des réactions de type (n,p) et (n, α) dont les produits interfèrent avec ceux de la réaction principale d'activation (n, γ). Les facteurs d'interférences*, pour les 4 réactions susceptibles d'être gênantes, sont présentés ci-dessous (valeurs extraites de la réf. 4):

Réactions	Facteur d'interférence*
^{54}Fe (n, α) ^{51}Cr	53 000
^{56}Fe (n,p) ^{56}Mn	55 000
^{60}Ni (n,p) ^{60}Co	323 000
^{76}Se (n,p) ^{76}As	370 000

Ceci montre que les interférences nucléaires ont un effet minime sur les résultats trouvés.

* Concentration en ppb de l'élément interférant qui conduit à une concentration apparente de l'élément mesuré égale à 1 ppb.

Résultats

Les résultats pour les 17 pétroles bruts et les 19 résidus analysés figurent respectivement dans les Tables III et IV. Les incertitudes sur les concentrations ont été calculées à partir de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68%.

La fiabilité de la méthode a été testée en analysant deux échantillons de l'huile de référence NBS-SRM-1634 (5). Les résultats obtenus figurent dans le Tableau V, où on les a comparés à ceux du groupe du "Nuclear Radiation Center", Pullman, Washington (USA) (6), ainsi qu'aux valeurs certifiées. Dans la plupart des pétroles bruts et résidus analysés, on a noté, par ailleurs, la présence de sodium, soufre, chlore, vanadium, brome et iode.

TABLE I

CARACTERISTIQUES DES PRINCIPALES REACTIONS NUCLEAIRES ET DES RADIOISOTOPES
UTILISES POUR LA MESURE DES CONCENTRATIONS EN ELEMENTS RECHERCHES

éléments	Réactions	Période des [†] radioisotopes obtenus	Principales raies [†] mesurées (keV)	Conditions ^{††} expérimentales
Cr	$^{50}\text{Cr} (n,\gamma) ^{51}\text{Cr}$	27.71 j	320	e
Mn	$^{55}\text{Mn} (n,\gamma) ^{56}\text{Mn}$	2.580 h	847	c
Co	$^{59}\text{Co} (n,\gamma) ^{60m}\text{Co}$	5.27 a	1173,1333	e
Ni	$^{64}\text{Ni} (n,\gamma) ^{65}\text{Ni}$	2.520 h	1482	c
Cu	$^{65}\text{Cu} (n,\gamma) ^{66}\text{Cu}$	5.10 m	1039	b
Zn	$^{68}\text{Zn} (n,\gamma) ^{69}\text{Zn}$	13.8 h	439	d
As	$^{75}\text{As} (n,\gamma) ^{76}\text{As}$	26.3 h	559	d
Se	$^{76}\text{Se} (n,\gamma) ^{77m}\text{Se}$	17.4 s	162	a
Cd	$^{114}\text{Cd} (n,\gamma,\beta^-) ^{115}\text{In}$	53.5 h	336	d
Sn	$^{122}\text{Sn} (n,\gamma) ^{123}\text{Sn}$	40.0 m	160	c
Sb	$^{121}\text{Sb} (n,\gamma) ^{122}\text{Sb}$	2.72 j	564	d
Ba	$^{138}\text{Ba} (n,\gamma) ^{139}\text{Ba}$	83.2 m	166	c
Hg	$^{196}\text{Hg} (n,\gamma) ^{197}\text{Hg}$	64.1 h	77	d

+ valeurs extraites de la référence (1)

j = jour h = heure a = année m = minute s = seconde

++ voir Tableau II

TABLE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

	Flux (neutrons/cm ² ·sec)	Temps d'irradiation	Flux intégré (n·/cm ²)	Temps de décroissance	Temps de comptage
a	10 ¹²	10 s	10 ¹³	10 s	30 s
b	10 ¹¹	2 m	1.2 x 10 ¹³	2 m	300 s
c	10 ¹²	30 m	1.8 x 10 ¹⁵	30 m	2000 s
d	{ 10 ¹²	{ 400 m	{ 2.4 x 10 ¹⁶	24 - 72 h	10000 s
e	{ 10 ¹²	{ 400 m	{ 2.4 x 10 ¹⁶	10 j	20000 s

s = seconde

h = heure

m = minute

j = jour

(concentrations en ppb)

Elément chantillon	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg
BQ 789-1	< 78	83±5	188±43	4040±1430	<1915	<1270	90±4	<158	<96	<1800	2±1	<389	35±10
BQ 789-2	<123	42±1	69±14	14360±1520	<4400	<1040	120±4	<100	<66	<1750	2±1	<401	<67
BQ 789-3	<183	21±1	84±17	4920±210	<1445	<1355	31±4	15±4	<110	<1420	2±1	<340	49±12
BQ 789-4	<300	53±1	75±15	<3800	<600	<1090	4±1	<36	<189	<496	<4	<316	24±10
BQ 789-5	<123	36±2	64±18	<2580	<2065	<1430	96±6	63±8	<87	<498	6±2	<706	<72
BQ 789-6	<264	30±1	120±13	<1930	<3600	<1220	4±1	<71	<32	<577	<5	<600	46±11
BQ 789-7	<138	33±3	228±16	28910±1740	<12350	<860	54±5	54±7	<106	<531	5±2	<650	24±12
BQ 789-8	<123	46±8	35±17	12870±3440	<9426	661±77	19±2	138±23	<111	<391	12±2	<500	18±9
BQ 789-9	<141	26±1	131±16	19730±1450	<17025	<570	22±5	125±15	<141	<424	12±2	<520	53±12
BQ 789-10	<285	41±10	79±18	23930±8350	<3925	<1500	8±1	73±9	<85	<1530	3±2	<370	54±13
BQ 789-11	<231	36±8	147±18	38120±2480	<3207	269±49	10±1	<106	<49	<1530	2±1	<360	41±12
BQ 789-12	<81	43±1	115±8	11400±1760	<13600	<264	18±1	<144	<30	<428	3±1	184±25	<6
BQ 789-13	<78	57±1	140±7	17440±1190	<28500	<315	61±2	<150	<30	<289	3±1	321±24	22±3
BQ 789-14	<84	37±1	103±8	51815±2565	<10000	<453	9±1	<102	<33	<604	<3	211±33	<9
BQ 789-15	<120	207±1	810±14	37550±1730	<41000	<159	248±5	<213	<51	<367	12±1	1136±44	<21
BQ 789-16	<34	14±3	113±14	<930	<608	151±23	14±1	<56	<13	<266	<1	<50	<3
BQ 789-17	<40	46±1	168±4	9710±830	<3687	3138±77	10±4	<98	<33	<266	<1	471±23	<5

Table IV

ANALYSE DE RESIDUS DE DISTILLATION. CONTRAT 04SS KE204-8-1343

Rapport final

(concentrations en ppb)

Elément Echantillon	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg
RQ 789-1	4190±295	3075±19	225±16	34720±19750	<2594	5536±291	155±2	314	<167	<1730	20±2	<420	<26
RQ 789-2	<171	139±8	230±15	185500±6500	<41950	314±155	64±2	98±10	<141	<493	28±2	214±44	<27
RQ 789-3	<135	374±10	185±19	64320±12880	<3135	<1245	188±4	465±170	<113	<5460	13±3	<446	<44
RQ 789-4	1110±255	830±10	525±16	11500±7500	<12060	3576±241	213±2	166±25	<136	<324	13±2	8180±655	<22
RQ 789-5	<126	70±1	339±14	48360±1930	<39200	<165	47±2	<208	<36	<359	6±1	306±24	<9
RQ 789-6	<177	44±1	349±31	56500±2200	<12550	<732	13±2	<127	<66	883±156	5±1	113±23	<15
RQ 789-7	<126	84±1	525±20	71000±3800	<34700	<465	53±2	<171	<45	<640	7±1	322±38	<9
RQ 789-8	<111	58±1	133±12	26000±970	<20500	<486	73±2	<159	<45	<190	6±1	164±11	7±3
RQ 789-9	<84	108±1	256±14	60500±2150	<38750	<483	82±2	<198	<33	<360	9±1	291±26	<9
RQ 789-10	<132	256±1	236±17	18870±2710	<11500	<1095	98±3	<123	<57	<610	<3	862±40	<9
RQ 789-11	<204	105±1	<39	28870±5780	<24650	<2325	<12	<126	<132	<957	<3	<280	<30
RQ 789-12	<105	86±1	178±11	41400±1930	<21600	<183	36±1	<183	<48	<430	2±1	58±23	<12
RQ 789-13	<243	227±1	981±30	68870±1990	<22600	<123	288±6	<237	<93	<413	15±1	640±31	<18
RQ 789-14	<351	284±2	295±60	31185±3640	<33700	<438	55±2	<277	<99	<489	11±1	177±42	<21
RQ 789-15	1485±64	178±1	38±8	8745±1130	<4300	<2487	59±3	<53	<183	<701	<3	1108±44	<36
RQ 789-16	399±40	102±1	57±6	9760±1120	<10800	<1863	50±2	<55	<138	<368	<3	377±33	<27
RQ 789-17	<252	170±1	95±5	17230±1600	<11000	<3000	14±2	<98	<186	<681	<3	92±39	<36
RQ 789-18	<32	135±1	48±4	5060±830	<3800	649±101	34±3	<114	<35	<271	<1	70±3	<4
RQ 789-19	246±21	109±2	160±7	37090±1270	<5800	1476±188	31±3	<159	<17	<900	3±1	535±43	<19

Table V

RESULTATS DE L'ANALYSE DE L'HUILE STANDARD NBS SRM-1634

Eléments	Valeurs certifiées (5)	Nos résultats	Rapport PACE (6)
Nickel (ppm)	36±4	35.5±0.3	37.4±1.5
Sodium (ppm)	—	12.4±0.2	11.2±0.7
Chlore (ppm)	—	12.4±0.4	7.8±0.5
Vanadium (ppm)	320±15	336.0±12	312.0±16.4
Chrome (ppb)	90*	<103	92.6±9.6
Cobalt (ppb)	—	310.0±16	301.0±14.0
Selenium (ppb)	—	<305	172.0±18.4
Mercurure (ppb)	2.3*	<6	<12
Manganese (ppb)	120*	118.0±2	—
Arsenic (ppb)	95*	44.0±2	—
Cadmium (ppb)	<10*	<28	—

* valeurs suggérées mais non certifiées

REFERENCES

- (1) "Chart of the Nuclides", Twelfth Edition, General Electric Co., (1977).
- (2) J. Saint-Pierre, L. Zikovsky (à paraître).
- (3) L.A. Currie, Anal. Chem. 40(1968) 586.
- (4) C. Bergerioux, L. Zikovsky, J. Radioanal. Chem. 46(1978) 277.
- (5) National Bureau of Standards, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1634, May 1975.
- (6) "Determination of Trace Elements in Canadian Petroleum Feedstocks and Products", Petrol. Ass. Conserv. Can. Envir., PACE Report No. 77-5 (1977).

ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

L'analyse par activation neutronique constitue une technique expérimentale puissante qui a surtout pris son essor avec le développement des réacteurs de recherche dont l'implantation a été une des conséquences directes de l'effort consacré à la promotion de l'énergie nucléaire au cours des trente dernières années. Son principe est basé sur l'aptitude que possède chaque noyau à absorber, à des degrés différents, un neutron pour donner, dans un grand nombre de cas, un isotope radioactif du même élément. Etant donné que deux isotopes d'un même élément ne sont généralement pas séparables par les méthodes chimiques conventionnelles, le fait que l'un d'eux soit radioactif révélera, par l'intermédiaire des rayonnements qu'il émet, la présence de l'autre isotope non radioactif qui lui a donné naissance. La mesure de cette activité induite permet ainsi de déterminer le poids d'un élément particulier dans un échantillon préalablement soumis à une irradiation neutronique.

1. Sources de neutrons

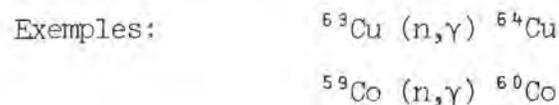
Réacteurs nucléaires: c'est à l'heure actuelle la source neutronique la plus intense, fournissant des flux utilisables s'échelonnant de $10^{12} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ à $> 10^{14} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Les neutrons sont issus de la fission contrôlée de matériau fissile et leur énergie se répartit selon un spectre s'étalant de 0 à 25 MeV (méga électrons-volts). L'inclusion d'un matériau modérateur (tel que le graphite ou l'eau lourde) permet de ralentir les neutrons jusqu'à ce qu'ils atteignent des énergies correspondant à l'agitation thermique à température ambiante. Ce sont ces neutrons dits "thermiques" qui sont aisément capturés par la plupart des noyaux.

Accélérateurs: il peuvent fournir des neutrons résultant du bombardement d'une cible appropriée par des protons, neutrons, particule alpha, etc.

Sources isotopiques de neutrons: elles sont portables et donnent des flux très stables quoique d'une intensité très inférieure à celle des deux sources citées précédemment (de l'ordre de 10^6 à 10^7 $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$). Mentionnons à titre d'exemple la source radium-béryllium ($^{226}Ra + ^7Be$) où les neutrons sont engendrés par bombardement de 7Be par les particules alpha émises par ^{226}Ra . A l'heure actuelle, la tendance est à l'utilisation de sources de neutrons produits par la fission spontanée d'éléments transuraniens tels que la californium 252 (1 mg de ^{252}Cf donne $2.3 \cdot 10^9$ neutrons par seconde).

2. Différents types de réactions neutroniques

La réaction la plus commune est du type (n, γ) résultant de la capture des neutrons thermiques (d'une énergie d'environ 0.025 électron-volt). Le noyau composé formé a une durée de vie très courte (10^{12} secondes) et se désexcite par émission de radiation électromagnétique. On obtient un produit de réaction ne différant de la cible que par une unité de masse:



Lorsqu'on effectue une irradiation à l'aide de neutrons rapides, l'énergie supplémentaire conférée au noyau cible rend énergiquement possible l'émission de particules telles que protons et particules alpha (réactions de type (n, p) et (n, α)). Dans ce cas, le noyau radioactif produit par bombardement neutronique diffère aussi de celui qui lui a donné naissance par son numéro atomique:



Dans un réacteur, le flux thermique est toujours accompagné d'un flux résiduel de neutrons rapides qui donne ainsi lieu à des

Le premier type de comptage fait appel aux compteurs Geiger-Müller. Il est plus spécialement utilisé pour la mesure des radioisotopes émetteurs β^- purs, tel ^{35}S , dont la désintégration n'est pas ou très peu accompagnée d'émission γ . Cette méthode présente l'inconvénient majeur de fournir une réponse globale: dans le cas d'un mélange de radioisotopes, il est nécessaire de suivre la décroissance de l'activité pour pouvoir en déterminer les différentes composantes.

La spectrométrie X ou γ permet par contre d'identifier plusieurs radioisotopes au moyen d'une seule mesure. Un spectromètre X ou γ se compose de deux parties principales:

- un détecteur à semi-conducteur composé d'un cristal Ge(Li) ou Si(Li) couplé à un préamplificateur;
- un analyseur qui comprend un amplificateur et un sélecteur multicanal.

Les impulsions enregistrées par le détecteur sont envoyées, après amplification, au sélecteur. Les hauteurs de ces impulsions sont proportionnelles à l'énergie déposée par les γ dans le cristal, chaque canal du sélecteur étant délimité par deux discriminateurs qui n'acceptent qu'une bande d'énergie déterminée. Les impulsions stockées pendant le temps de comptage permettent de tracer l'histogramme du spectre énergétique X ou γ qui constitue un moyen de caractériser les radionucléides présents.

5. Différents types d'analyse par activation

Analyse non destructive: elle consiste à laisser l'échantillon intact après l'irradiation et à effectuer la mesure directement par spectrométrie X ou γ . Cette méthode s'impose dans le cas d'échantillons rares tels que l'on en rencontre en analyse judiciaire et archéologique.

réactions parasites du type mentionné ci-dessus dont les produits peuvent interférer avec ceux issus de la réaction d'activation principale (n,γ) .

3. Désexcitation des produits de réaction

Le produit de désexcitation du noyau composé est à son tour le siège d'une désexcitation qui intervient sur une échelle de temps considérablement plus longue et se manifeste par l'émission d'un électron (radioactivité β^-). Cette activité décroît avec le temps selon une loi exponentielle caractérisée, pour chaque noyau radioactif, par la période de décroissance (temps nécessaire pour qu'à partir d'un instant donné, la moitié des noyaux se soient désintégrés).

La désintégration β^- est généralement accompagnée d'émission de rayonnement γ . Ces derniers sont dûs à l'existence de niveaux énergétiques instables du produit de décroissance. Ces états ayant des durées de vie très courtes (inférieures à la microseconde) retombent instantanément en une ou plusieurs étapes à l'état stable en donnant une émission de rayons γ dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée. Cette énergie constitue, au même titre que la période, un critère d'identification des produits de la réaction nucléaire.

Enfin, l'émission du rayonnement γ perturbe le cortège électronique de l'émetteur, avec pour résultat l'émission des raies X caractéristiques de la source. Les différentes étapes d'une réaction de capture neutronique suivie de désexcitation sont schématisées sur la Figure 1.

4. Mesure de l'activité

Elle peut être effectuée soit par comptage β , soit par l'intermédiaire de spectrométrie X ou γ .

Analyse destructive = séparations radiochimiques: dans le cas d'échantillons complexes, la présence d'un grand nombre de radionucléides se traduit par un spectre d'émission global comportant des raies gamma trop nombreuses ou trop proches les unes des autres pour être résolues de façon satisfaisante. L'introduction de séparations chimiques après irradiation permet d'isoler un élément ou un groupe d'éléments dont le comptage s'avèrera ainsi plus facile. Les méthodes auxquelles on fait communément appel sont la coprécipitation, l'extraction par solvants, les séparations par résines échangeuses d'ions, la distillation, les méthodes électrochimiques.

Lorsque la teneur d'un échantillon en éléments que l'on désire déterminer est très faible, il conviendra d'effectuer une préconcentration avant de procéder à l'irradiation.

La Figure II schématise les étapes successives d'une analyse type.

6. Détermination des concentrations élémentaires

Dans cette section, nous nous bornerons à exposer la méthode suivie lorsque les activités sont mesurées par spectrométrie γ . L'aire comprise dans un pic est proportionnelle au nombre de désintégrations du radionucléide correspondant qui ont eu lieu pendant la durée du comptage. La masse m de l'élément à doser dans un échantillon est reliée à cette activité mesurée au moyen de la formule figurant sur la page 6.

Dans cette formule, deux facteurs relatifs à la partie activation sont importants:

- le facteur $\sigma\phi$: les activités produites seront d'autant plus élevées que ce produit sera grand. La section efficace d'activation σ étant une caractéristique nucléaire

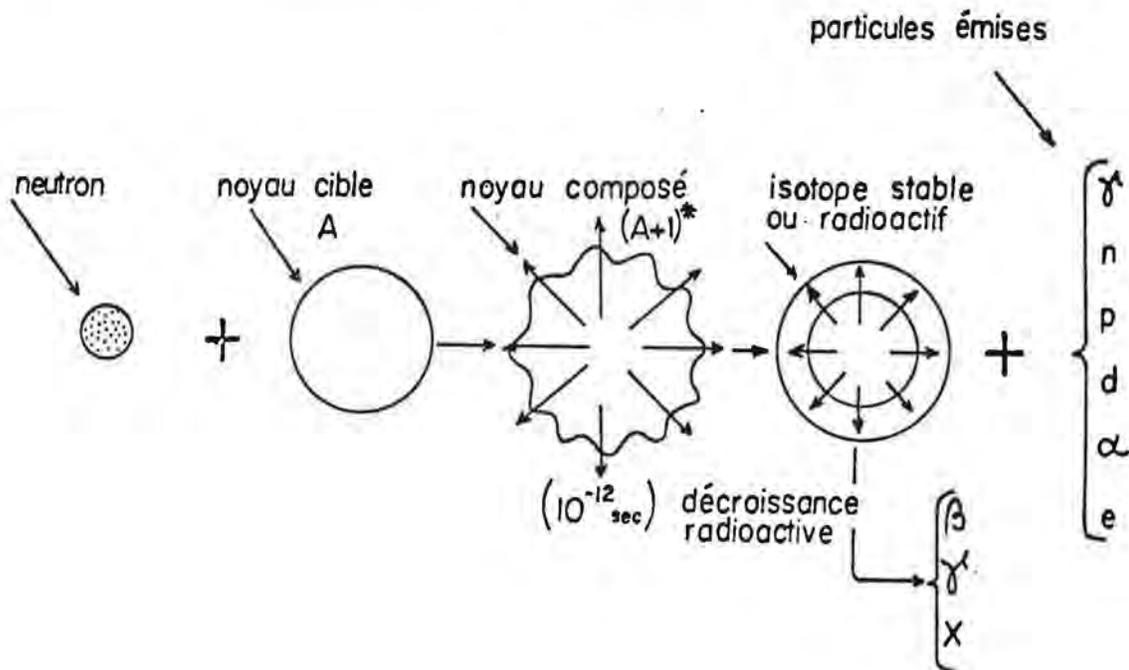
- FORMULE GENERALE DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION -

$$A = m \cdot \frac{N \cdot \theta \cdot \sigma \cdot \phi}{M} \cdot \left[1 - \exp(-\lambda t_i) \right] \cdot \exp(-\lambda t_d) \cdot \frac{\left[1 - \exp(-\lambda t_c) \right]}{\lambda} \cdot \epsilon \cdot \alpha \cdot \beta$$

activation
décroissance
comptage

- A: activité mesurée sous le pic γ choisi, en désintégration par seconde.
 m: masse de l'élément dont fait partie l'isotope activé dans l'échantillon.
 M: masse atomique de l'élément.
 N: nombre d'Avogadro.
 θ : abondance isotopique de l'isotope activé.
 σ : section efficace (probabilité) de la réaction d'activation en cm^2 pour l'énergie des neutrons utilisés.
 ϕ : flux moyen de neutrons à travers l'échantillon exprimé en nombre de neutrons par cm^2 et par seconde.
 λ : constante radioactive du radioisotope produit en s^{-1} ($\lambda = \frac{0.693}{T}$ où T est la période en s).
 t_i : durée de l'irradiation en secondes.
 t_d : temps de décroissance (entre la fin de l'irradiation et le début du comptage) en secondes.
 t_c : durée du comptage en secondes.
 ϵ : facteur d'embranchement (abondance) de la raie γ sélectionnée pour la mesure d'activité.
 α : efficacité du détecteur à l'énergie de la raie γ sélectionnée.
 β : rendement chimique ($\beta=1$ dans le cas d'une analyse non destructive).

Fig 1 Réaction de capture neutronique



propose à l'isotope bombardé sur lequel on peut intervenir, lorsqu'on recherche une sensibilité élevée on ne peut que jouer sur le flux ϕ qu'on aura intérêt à augmenter le plus possible.

- le facteur $[1 - \exp(-\lambda t_1)]$: ce facteur exprime le fait que l'activité produite est la somme de deux phénomènes: la production d'atomes radioactifs qui est une fonction linéaire du temps si le flux est constant, et la décroissance de ce radioélément qui obéit à une loi exponentielle. Si la période de décroissance T du radioélément est d'un ordre de grandeur raisonnable, on irradie pendant un temps égal à une ou deux périodes. Dans le cas des très courtes périodes lorsque $t_1 \gg T$, ce facteur est proche de 1. On dit alors qu'on est à "saturation".

Les facteurs relatifs à la décroissance et au comptage reflètent aussi la dépendance exponentielle de l'activité par rapport au temps. "A" sera d'autant plus élevé que le temps écoulé entre la fin de l'irradiation et le début du comptage sera plus faible et, inversement, que la durée du comptage sera plus grande. Par contre, on remarque qu'au cours d'un comptage d'une durée équivalente à 3 périodes ($3T$) du radionucléide mesurés 87.5% de ces radioisotopes se sont désintégrés et qu'une augmentation du temps de comptage au delà de cette limite n'accroît pas la valeur de "A" dans des proportions notables.

L'évolution de l'activité d'un radionucléide pendant et après l'irradiation est illustrée sur la Figure III.

Enfin, plus le produit $\epsilon\alpha\beta$ est élevé, meilleure est la sensibilité de détection, ce qui en pratique se traduit par:

- le choix, pour effectuer les comptages, de la raie γ la plus intense dans le spectre du radionucléide mesuré;
- lorsque la nécessité se présente, une séparation chimique, si possible quantitative, ou tout au moins de haut rendement.

Théoriquement, la formule de la page 6 permet de connaître la masse de l'élément irradié, mais cela suppose une connaissance exacte:

- de la section efficace d'activation qui est une valeur variable en fonction du spectre neutronique;
- du flux neutronique pendant l'irradiation qui peut fluctuer au cours du temps ou être perturbé.

Une façon pratique de contourner cette difficulté consiste à utiliser une méthode comparative. On irradie parallèlement à l'échantillon à analyser un étalon constitué par une masse connue de l'élément recherché, et la formule générale qui donne le résultat quantitatif se ramène à la relation simple suivante:

$$m = m_{\epsilon} \cdot \frac{A}{A_{\epsilon}}$$

où

- m: masse de l'élément dans l'échantillon
- m_{ϵ} : masse de l'élément dans l'étalon
- A: activité due à l'élément à doser dans l'échantillon
- A_{ϵ} : activité de l'élément dans l'étalon.

ANNEXE IV

RESULTATS ANALYTIQUES

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-1

Description : Pétrole brut "US DOMESTIC"
^oAPI Typique: 37.1 % S Typique: 0.58

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	35	10
As	90	4
Cr	< 78	-
Mn	83	5
Co	188	43
Ni	4040	1430
Cu	< 1915	-
Zn	< 1270	-
Se	< 158	-
Cd	< 96	-
Sn	< 1800	-
Sb	2	1
Ba	< 389	-
^o API	37.5	
% S	0.43	

No. Echantillon: RQ-789-4

Description : Résidu de distillation. Provenance: 100% "US DOMESTIC" (2 lots différen

Pt. Coupe^oC: N.D. Vol. Résid. / Vol. Brut: 0.077 % S (lot) 1.2 ^oAPI (lot) 18.4

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 22	-
As	213	2
Cr	1110	255
Mn	830	10
Cd	525	16
Ni	11500	7500
Cu	< 12060	-
Zn	3576	241
Se	166	25
Cd	< 136	-
Sn	< 324	-
Sb	13	2
Ba	8180	655
^o API	N/D	
% S	N/D	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-2

Description : Pétrole Brut "BOW RIVER" Canadien

°API Typique: 28.9 % S Typique: 1.9

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 67	-
As	120	4
Cr	< 123	-
Mn	42	1
Co	69	14
Ni	14360	1520
Cu	< 4400	-
Zn	< 1040	-
Se	< 100	-
Cd	< 66	-
Sn	< 1750	-
Sb	2	1
Ba	< 401	-
°API	28.2	
% S	1.8	

No. Echantillon: RQ-789-3

Description : Résidu de distillation. Provenance: 100% "BOW RIVER" (2 lots différents)

Pt. de Coupe °C: 475° Vol. Résid./ Vol. Brut: 0.266 % S (lot): N.D. °API (lot): 8.6

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 44	-
As	188	4
Cr	< 135	-
Mn	374	10
Co	185	19
Ni	64320	12880
Cu	< 3135	-
Zn	< 1245	-
Se	465	170
Cd	< 113	-
Sn	< 5460	-
Sb	13	3
Ba	< 446	-
°API	8.2	
% S	3.63**	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

** Résultat hors de l'échelle d'étalonnage.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-3

Description : Pétrole brut "MIXED SOUR BLENC" Canadien (M.S.O.)

°API Typique: 37.7 % S Typique: 0.54

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	49	12
As	31	4
Cr	< 183	-
Mn	21	1
Co	84	17
Ni	4920	210
Cu	< 1445	-
Zn	< 1355	-
Se	15	4
Cd	< 110	-
Sn	< 1420	-
Sb	2	1
Ba	< 340	-
°API	37.8	
% S	1.01**	

No. Echantillon: RQ-789-16

Description : Résidu atmosphérique. Provenance 100% IPPL "MIXED SOUR BLEND"

Pt. de Coupe °C: N.D. Vol. Résid./Vol brut: 0.25 % S (lot): N.D. °API (lot) N.D.

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 27	-
As	50	2
Cr	399	40
Mn	102	1
Co	57	6
Ni	9760	1120
Cu	< 10800	-
Zn	< 1863	-
Se	< 55	-
Cd	< 138	-
Sn	< 368	-
Sb	< 3	-
Ba	377	33
°API	18.5	
% S	0.92	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

* Le contenu de soufre de ce pétrole brut se maintient normalement entre 0.46 et 0.7%. Cet échantillon, à 1.01%, peut donc avoir été contaminé.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-4

Description : Pétrole brut "CONDENSAT" Canadien

°API Typique: 54.0 % S Typique: 0.58

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR</u> * ±
Hg	24	10
As	4	1
Cr	< 300	-
Mn	53	1
Co	75	15
Ni	< 3800	-
Cu	< 600	-
Zn	< 1090	-
Se	< 36	-
Cd	< 189	-
Sn	< 496	-
Sb	< 4	-
Ba	< 316	-
°API	54.6	
% S	0.40	

No. Echantillon: RQ-789-15

Description : Résidu de distillation mélangé à d'autres fractions.
Provenance: 100% "CONDENSAT"

Pt. de coupe °C: N.D. Vol. résid./ Vol. brut: 0.059 % S (lot): 1.3 °API (lot): N.D.

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR</u> * ±
Hg	< 36	-
As	59	3
Cr	1485	64
Mn	178	1
Co	38	8
Ni	8745	1130
Cu	< 4300	-
Zn	< 2487	-
Se	< 53	-
Cd	< 183	-
Sn	< 701	-
Sb	< 3	-
Ba	1108	44
°API	20.8	
% S	1.19	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-5

Description : Pétrole brut: "LIGHT SOUR BLEND" Canada

°API Typique: 35.5 % S Typique: 1.1

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 72	-
As	96	6
Cr	< 123	-
Mn	36	2
Co	64	18
Ni	< 2580	-
Cu	< 2065	-
Zn	< 1430	-
Se	63	8
Cd	< 87	-
Sn	< 498	-
Sb	6	2
Ba	< 706	-
°API	35.9	
% S	1.22	

No. Echantillon: BQ-789-7

Description : Pétrole brut: "TIA JUANA 102" Venezuela

°API Typique: 25.4 % S Typique: 1.46

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	24	12
As	54	5
Cr	< 138	-
Mn	33	3
Co	228	16
Ni	28910	1740
Cu	< 12350	-
Zn	< 860	-
Se	54	7
Cd	< 106	-
Sn	< 531	-
Sb	5	2
Ba	< 650	-
°API	25.1	
% S	1.68	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-6

Description : Pétrole brut "BASRAH" Iraq

^oAPI Typique: 34.1 % S Typique: 1.95

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	46	11
As	4	1
Cr	< 264	-
Mn	30	1
Co	120	13
Ni	< 1930	-
Cu	< 3600	-
Zn	< 1220	-
Se	< 71	-
Cd	< 32	-
Sn	< 577	-
Sb	< 5	-
Ba	< 600	-
^o API	33.6	
% S	1.99	

No. Echantillon: RQ-789-17

Description : Résidu de distillation pour asphalte. Provenance: { "BASRAH" 94%
"LAGOMEDIO" 6%

Pt. de Coupe ^oC: 565 Vol. résid./Vol. Brut: 0.22 % S (lot): 4.5 ^oAPI (lot): 8.2

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 36	-
As	14	2
Cr	< 252	-
Mn	170	1
Co	95	5
Ni	17230	1600
Cu	< 11000	-
Zn	< 3000	-
Se	14	2
Cd	< 186	-
Sn	< 681	-
Sb	< 3	-
Ba	92	39
^o API	8.8	
% S	4.58**	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

** Résultat hors de l'échelle d'étalonnage.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-8

Description : Pétrole brut "LAGOMEDIO" Venezuela

°API Typique: 33.1 % S Typique: 1.22

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	18	9
As	19	2
Cr	< 123	-
Mn	46	8
Co	35	17
Ni	12870	3440
Cu	< 9426	-
Zn	661	77
Se	138	23
Cd	< 111	-
Sn	< 391	-
Sb	12	2
Ba	< 500	-
°API	31.5	
% S	1.38	

No. Echantillon: RQ-789-8

Description : Résidu atmosphérique. Provenance: 100% "LAGOMEDIO"

Pt. de Coupe °C: N.D. Vol. résid./ Vol. Brut: 0.494 % S (lot): N.D. °API (lot): N.D.

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	7	3
As	73	2
Cr	< 111	-
Mn	58	1
Co	133	12
Ni	26000	973
Cu	< 20500	-
Zn	< 486	-
Se	< 159	-
Cd	< 45	-
Sn	< 190	-
Sb	6	1
Ba	164	11
°API	18.1	
% S	2.24	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-9

Description : Pétrole brut: "LAGOMAR" Venezuela

°API Typique: 31.1 % S Typique: 1.4

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	53	12
As	22	5
Cr	< 141	-
Mn	26	1
Co	131	16
Ni	19730	1450
Cu	< 17025	-
Zn	< 570	-
Se	125	15
Cd	< 141	-
Sn	< 424	-
Sb	12	2
Ba	< 520	-
°API	31.5	
% S	2.86	

No. Echantillon: RQ-789-2

Description : Résidu de distillation. Provenance: 100% "LAGOMAR" (dont 90% de BQ-789-9)

Pt. de Coupe °C: 540 Vol. résid./Vol. brut: 0.23 % S (lot): 3.1 °API (lot): N.D.

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 27	-
As	64	2
Cr	< 171	-
Mn	139	8
Co	230	15
Ni	185500	650
Cu	< 41950	-
Zn	314	155
Se	98	10
Cd	< 141	-
Sn	< 493	-
Sb	28	2
Ba	214	44
°API	9.7	
% S	2.73	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-10

Description : Pétrole brut: "ARABE LEGER" Arabie Saoudite

°API Typique: 34.5 % S Typique: 1.60

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	54	13
As	8	1
Cr	< 285	-
Mn	41	10
Co	79	18
Ni	23930	8350
Cu	< 3925	-
Zn	< 1500	-
Se	73	9
Cd	< 85	-
Sn	< 1530	-
Sb	3	2
Ba	< 370	-
°API	33.1	-
% S	1.46	-

No. Echantillon: RQ-789-11

Description : Résidu de distillation. Provenance: 99% "ARABE LEGER"

Pt. de Coupe °C: 565 Vol. Résid./Vol. brut: 0.182 % S (lot): 3.9 °API (lot): 8.3

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 30	-
As	< 12	-
Cr	< 204	-
Mn	105	1
Co	< 39	-
Ni	28870	5780
Cu	< 24650	-
Zn	< 2325	-
Se	< 126	-
Cd	< 132	-
Sn	< 957	-
Sb	< 3	-
Ba	< 280	-
°API	6.0	-
% S	3.92	-

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-11

Description : Pétrole brut: "ORIENTE" Equateur

°API Typique: 28.0 % S Typique: 0.89

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	41	12
As	10	1
Cr	< 231	-
Mn	36	8
Co	147	18
Ni	38120	2480
Cu	< 3207	-
Zn	269	49
Se	< 106	-
Cd	< 49	-
Sn	< 1530	-
Sb	2	1
Ba	< 360	-
°API	30.0	
% S	0.92	

No. Echantillon: RQ-789-6

Description : Résidu atmosphérique. Provenance: 100% "ORIENTE"

Pt. de Coupe °C: N.D. Vol. Résid./Vol. brut: 0.466 % S (lot): N.D. °API (lot): N.D.

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 15	-
As	13	2
Cr	< 177	-
Mn	44	1
Co	349	31
Ni	56500	2200
Cu	< 12550	-
Zn	< 732	-
Se	< 127	-
Cd	< 66	-
Sn	883	156
Sb	5	1
Ba	113	23
°API	15.8	
% S	1.59	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-12

Description : Pétrole brut: "TIA JUANA LEGER" Venezuela

°API Typique: 31.9 % S Typique: 1.1

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 6	-
As	18	1
Cr	< 81	-
Mn	43	1
Co	115	8
Ni	11400	1760
Cu	< 13600	-
Zn	< 264	-
Se	< 144	-
Cd	< 30	-
Sn	< 428	-
Sb	3	1
Ba	184	25
°API	30.6	
% S	1.24	

No. Echantillon: RQ-789-5

Description : Résidu de distillation. Provenance: 100% "TIA JUANA LEGER"

Pt. de Coupe °C: 356.8 Vol. Résid./Vol. brut: 0.216 % S (lot): 2.6 °API (lot): 8.9

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 9	-
As	47	2
Cr	< 126	-
Mn	70	1
Co	339	14
Ni	48360	1930
Cu	< 39200	-
Zn	< 165	-
Se	< 208	-
Cd	< 36	-
Sn	< 359	-
Sb	6	1
Ba	306	24
°API	8.5	
% S	2.77	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-13

Description : Pétrole brut: "LAGOTRECO" Venezuela

°API Typique: 31.8 % S Typique: 1.29

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	22	3
As	61	2
Cr	< 78	-
Mn	57	1
Co	140	7
Ni	17440	1190
Cu	< 28500	-
Zn	< 315	-
Se	< 150	-
Cd	< 30	-
Sn	< 289	-
Sb	3	1
Ba	321	24
°API	31.3	
% S	1.26	

No. Echantillon: RQ-789-10

Description : Résidu de distillation. Provenance: { 91.2% "FORTIES" (Mer du Nord)
5.2% "U.H.G." Canada
1.8% "M.S.O." / 1.8% "BOW RIVER"

Pt. de Coupe °C: N.D. Vol. Résid./Vol. brut: 0.136 % S (lot): 1.24 °API (lot): N.D.

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 9	-
As	98	3
Cr	< 132	-
Mn	256	1
Co	236	17
Ni	18870	2710
Cu	< 11500	-
Zn	< 1095	-
Se	< 123	-
Cd	< 57	-
Sn	< 610	-
Sb	< 3	-
Ba	862	40
°API	10.9	
% S	2.28	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-14

Description : Pétrole brut "IRAN LOURD" Par E Safid Iran

°API Typique: 31.3 % S Typique: 1.75

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 9	-
As	9	1
Cr	< 84	-
Mn	37	1
Co	103	8
Ni	51815	2565
Cu	< 10000	-
Zn	< 453	-
Se	< 102	-
Cd	< 33	-
Sn	< 604	-
Sb	< 3	-
Ba	211	33
°API	31.0	
% S	1.81	

No. Echantillon: RQ-789-12

Description : Résidu de distillation atmosphérique. Provenance: { 90.3% "IRAN LOURD"
8.0% "LAGUNA"

Pt. de Coupe °C: 343.3 Vol. Résid./Vol. brut: 0.516 % S (lot): 2.77 °API (lot): 15.6

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 12	-
As	36	1
Cr	< 105	-
Mn	86	1
Co	178	11
Ni	41400	1930
Cu	< 21600	-
Zn	< 183	-
Se	< 183	-
Cd	< 48	-
Sn	< 430	-
Sb	2	1
Ba	58	23
°API	15.6	
% S	2.77	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-15

Description : Pétrole brut "LAGUNA" Venezuela

°API Typique: 11.6 % S Typique: 2.82

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR</u> * ±
Hg	< 21	-
As	248	5
Cr	< 120	-
Mn	207	1
Co	810	14
Ni	37550	1730
Cu	< 41000	-
Zn	< 159	-
Se	< 213	-
Cd	< 51	-
Sn	< 367	-
Sb	12	1
Ba	1136	44
°API	11.2	
% S	2.85	

No. Echantillon: RQ-789-13

Description : Résidu de distillation
atmosphérique. Provenance: 100% "LAGUNA"

Pt. de Coupe °C: 365.6 Vol. Résid./Vol. brut: 0.776 % S (lot): 3.21 °API (lot): 8.3

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR</u> * ±
Hg	< 18	-
As	288	6
Cr	< 243	-
Mn	227	1
Co	981	30
Ni	68870	1990
Cu	< 22600	-
Zn	< 123	-
Se	< 237	-
Cd	< 93	-
Sn	< 413	-
Sb	15	1
Ba	640	31
°API	8.3	
% S	3.21	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-16

Description : Pétrole brut: "MELANGE SAHARIEN" Algérie

°API Typique: 45.2 % S Typique: 0.14

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 3	-
As	14	1
Cr	< 34	-
Mn	14	3
Co	113	14
Ni	< 930	-
Cu	< 608	-
Zn	151	23
Se	< 56	-
Cd	< 13	-
Sn	< 266	-
Sb	< 1	-
Ba	< 50	-
°API	44.2	
% S	0.1	

No. Echantillon: RQ-789-18

Description : Résidu de distillation atmosphérique.

Provenance: { 98.4% "MELANGE SAHARIEN"
1.6% "CONDENSAT" (Algérie)

Pt. de Coupe °C: 312 Vol. Résid./ Vol. brut: 0.285 % S (lot): 0.4 °API (lot): 24.2

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 4	-
As	34	3
Cr	< 32	-
Mn	135	1
Co	48	4
Ni	5060	830
Cu	< 3800	-
Zn	649	101
Se	< 114	-
Cd	< 35	-
Sn	< 271	-
Sb	< 1	-
Ba	70	3
°API	24.2	
% S	0.4	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: BQ-789-17

Description : Pétrole brut: "GOLFE DE SUEZ" Egypte

°API Typique: 32.6 % S Typique: 1.35

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 5	-
As	10	4
Cr	< 40	-
Mn	46	1
Co	168	4
Ni	9710	830
Cu	< 3687	-
Zn	3138	77
Se	< 98	-
Cd	< 33	-
Sn	< 266	-
Sb	< 1	-
Ba	471	23
°API	33.7	
% S	1.41	

No. Echantillon: RQ-789-19

Description : Résidu de distillation atmosphérique.

Provenance: { 86.8% "GOLFE DE SUEZ"
10.6% "BCF-17 (Venezuela)"
2.6% "ARABE LEGER"

Pt. de Coupe °C: 330 Vol. Résid./Vol. brut: 0.476 % S (lot): 2.36 °API (lot): 17.7

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 19	-
As	31	3
Cr	246	21
Mn	109	2
Co	160	7
Ni	37090	1270
Cu	< 5800	-
Zn	1476	188
Se	< 159	-
Cd	< 17	-
Sn	< 900	-
Sb	3	1
Ba	535	43
°API	17.7	
% S	2.36	

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon:

Description : Etallon du N.B.S. SRM - 1634

<u>ELEMENT</u>	<u>VALEURS CERTIFIEES (ppb)</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>
Hg	2.3 *	< 6
As	95 *	44.0 ± 2.0
Na		12.5 ± 0.3 12.3 ± 0.3 ppb
Cl		12.5 ± 0.6 12.3 ± 0.9 ppb
V	320 ± 15 ppm	336.0 ± 12 ppm
Cr	90*	< 103
Mn	120*	112 ± 6 118 ± 6
Co		310.0 ± 16
Ni	36 ± 4 ppm	35.5 ± 0.3 ppm
Cu		
Zn		
Se		< 305
Cd	< 10*	< 28
Sn		
Sb		
Ba		

No. Echantillon: RQ-789-14

Description : Etallon du N.B.S. SRM - 1634

<u>ELEMENT</u>	<u>VALEURS CERTIFIEES (ppb)</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>
Hg	2.3*	< 21
As	95*	55 ± 2
Na		29.8 ± 4.6 32.6 ± 3.0 ppb
Cl		26.8 ± 1.1 24.7 ± 0.8 ppb
V	320 ± 15 ppm	
Cr	90*	< 351
Mn	120*	274 ± 6 293 ± 6
Co		295 ± 60
Ni	36 ± 4 ppm	31.2 ± 3.6 ppm
Cu		< 33.7 ppm
Zn		< 438
Se		< 277
Cd	< 10*	< 99
Sn		< 489
Sb		11 ± 1
Ba		177 ± 42

Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

* Valeurs suggérées mais non certifiées.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: RO-789-1

Description : Résidu de distillation. Provenance: { I.P. Sour (M.S.O.) 90%
Light Sour Blend 5%
Off. SPEC 5%

Pt. de coupe °C: 550 Vol. Résid. Vol Brut: 0.11 % S (lot): 1.7 °API (lot): N.D.

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 26	-
As	155	2
Cr	4190	295
Mn	3075	19
Co	255	16
Ni	34720	19750
Cu	< 2594	-
Zn	5536	291
Se	314	-
Cd	< 167	-
Sn	< 1730	-
Sb	20	2
Ba	< 420	-
°API	13.5	
% S	1.63	

No. Echantillon:

Description :

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg		
As		
Cr		
Mn		
Co		
Ni		
Cu		
Zn		
Se		
Cd		
Sn		
Sb		
Ba		
°API		
% S		

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: RQ-789-7

Description : Résidu de distillation. Provenance: 50% "ORIENTE" Equateur
50% "M.S.O." Canada

Pt. de Coupe °C: N.D. Vo.l Résid./Vol. brut: 0.393 % S (lot): N.D. °API (lot): N.D.

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 9	-
As	53	2
Cr	< 126	-
Mn	84	1
Co	525	20
Ni	71000	3800
Cu	< 34700	-
Zn	< 465	-
Se	< 171	-
Cd	< 45	-
Sn	< 640	-
Sb	7	1
Ba	322	38
°API	N.D.	
% S	2.06	

No. Echantillon:

Description :

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg		
As		
Cr		
Mn		
Co		
Ni		
Cu		
Zn		
Se		
Cd		
Sn		
Sb		
Ba		
°API		
% S		

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.

RESULTATS ANALYTIQUES

No. Echantillon: RQ-789-9

Description : Résidu de distillation. Provenance: { 50% "M.S.O." Canada
50% "LAGOMEDIO" Venezuela

Pt. de Coupe °C: N.D. Vol. Résid. Vol. Brut: 0.343 % S (lot): N.D. °API (lot): N.D.

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg	< 9	-
As	82	2
Cr	< 84	-
Mn	108	1
Co	256	14
Ni	60500	2150
Cu	< 38758	-
Zn	< 483	-
Se	< 198	-
Cd	< 33	-
Sn	< 360	-
Sb	9	1
Ba	291	26
°API	8.7	
% S	1.69	

No. Echantillon:

Description :

<u>ELEMENT</u>	<u>CONCENTRATION (ppb)</u>	<u>MARGE D'ERREUR* ±</u>
Hg		
As		
Cr		
Mn		
Co		
Ni		
Cu		
Zn		
Se		
Cd		
Sn		
Sb		
Ba		
°API		
% S		

* Incertitude sur les concentrations provenant de l'erreur statistique sur les activités mesurées pour un intervalle de confiance de 68% (1σ). Les limites supérieures de concentrations mentionnées correspondent à un niveau de confiance de 99.73%.