

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES

PAR
VÉRONIQUE BOUCHARD
B.Sc.

MÉTHODE INNOVATRICE POUR L'ÉCHANTILLONNAGE ET L'ANALYSE DE
PERFLUOROCARBONES LÉGERS

DÉCEMBRE 2008



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

À ANTOINE, NICOLAS ET STEEVE

«La terre n'est pas un don de nos parents, elle nous est prêtée par nos enfants»

Proverbe indien

RÉSUMÉ

Le tétrafluorométhane (CF_4) et l'hexafluoroéthane (C_2F_6), deux perfluorocarbones légers (PFC) constituent une préoccupation importante pour l'industrie de la production primaire de l'aluminium. Ces deux composés, produits uniquement lors d'un effet anodique, sont considérés comme des gaz à effet de serre puisqu'ils présentent des potentiels de réchauffement global et des temps de vie atmosphériques très élevés. Les méthodes de mesure actuellement employées ne montrent pas suffisamment de sensibilité pour permettre une quantification efficace des émissions de CF_4 et de C_2F_6 provenant d'usines à faibles fréquences d'effet anodique.

L'échantillonnage du CF_4 et du C_2F_6 sur un lit de matériel adsorbant de type tamis moléculaire carboné disponible commercialement a été optimisé. Une méthode d'analyse basée sur les techniques de thermodésorption et de cryoconcentration a été développée. L'analyse de ces composés a été optimisée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par temps de vol. La thermodésorption est employée pour l'analyse de composés organiques volatiles (COV) selon des méthodes établies depuis quelques années. Toutefois, l'application de cette technique dans le cadre de la préconcentration des composés saturés en halogènes démontrant une volatilité très élevée tel que CF_4 et C_2F_6 , n'a jamais fait le cas d'études antérieures.

Le développement des paramètres chromatographiques a montré une séparation plus efficiente ainsi qu'un temps d'analyse réduit avec l'utilisation d'une colonne capillaire GS-Gaspro. L'abaissement de la température du four à 30 °C en mode isotherme a permis d'augmenter la résolution entre les pics chromatographiques ainsi que des facteurs de capacité et de sélectivité des deux PFC d'intérêt.

Le volume de dépassement (en anglais : « Breakthrough volume, BTV ») des composés sur un lit d'adsorbant constitue un des paramètres critiques de l'échantillonnage. Le Carboxen 1000, le Carbosphere et le Carbosieve SIII ont été testés pour déterminer celui qui représentait le choix le plus intéressant pour la rétention du CF_4 et du C_2F_6 . Le Carboxen 1000 montre la meilleure capacité de rétention pour les deux molécules sur toute l'étendue des températures testées.

Les paramètres de thermodésorption et de cryoconcentration ont été optimisés pour permettre une désorption ainsi qu'une injection cryogénique suivies par l'analyse chromatographique sur colonne capillaire. Le paramètre clé dans la réalisation de l'analyse est le matériel constituant l'insert d'injection compris dans le système d'injection cryogénique. La séparation cryogénique serait impossible sans l'utilisation d'un insert contenant 15 mg de Carboxen 1000, c'est le facteur innovant de la méthode.

La validation de la méthode a été effectuée selon les procédures prescrites par les organismes de référence analytique internationaux. Les limites de détection et de quantification déterminées sont inférieures à celles des méthodes de mesure actuellement préférées par l'industrie de l'aluminium. Les limites de détection sont de 120 pptv et de 260

ppmv pour le CF₄ et le C₂F₆ respectivement. Les limites de quantification sont de 180 ppmv pour le CF₄ et de 340 ppmv pour le C₂F₆. Le domaine de travail et la linéarité s'étendent de la limite de quantification jusqu'à 5 000 000 ppmv pour le CF₄ et jusqu'à 500 000 ppmv pour le C₂F₆. Tous les tests de linéarité démontrent un coefficient de corrélation supérieur à 0,996 dans ce domaine de concentration. La robustesse de la méthode a été explorée en considérant quelques paramètres potentiellement influant sur la méthode de mesure développée. Deux paramètres spécifiques, le volume d'échantillonnage et le débit d'échantillonnage, ont été vérifiés en laboratoire. Les résultats obtenus, traités sous la forme d'analyse de variance à un facteur de niveau de confiance de 95 %, montrent que le volume d'échantillonnage doit être considéré comme un paramètre pouvant significativement affecter la méthode. Le débit d'échantillonnage ne semble pas influencer la quantification des concentrations de CF₄ et de C₂F₆ injectées sur le tube adsorbant.

La méthode démontre un excellent potentiel d'utilisation dans le cadre de l'échantillonnage et de l'analyse du CF₄ et du C₂F₆. Des expérimentations supplémentaires seront nécessaires afin de certifier que l'application des différents paramètres développés présente des résultats similaires lors de campagnes de mesure effectuées sur le terrain.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Josette Ross, scientifique de recherche au Centre de développement et de Recherche Arvida (CRDA) de Rio Tinto Alcan, sans qui tout ceci n'aurait pu être mené à bien. Mme Ross a démontré une compréhension et une disponibilité à toute épreuve et ce en tenant compte de son horaire bien souvent surchargé. Ses connaissances aigues et son sens logique ont été une source inépuisable de stimulations tout au long de ce projet. Mes sincères remerciements vont également à M. Michel Gagnon, professeur à l'Université du Québec à Chicoutimi pour son intérêt inébranlable pour cette recherche. De plus, M. Gagnon a régulièrement apporté ses lumières lors de questionnements et de mises au point importants.

Il aurait été bien entendu impossible d'effectuer cette recherche sans le financement provenant de Rio Tinto Alcan. Je me dois de souligner l'ampleur de la tâche effectuée par M. Gaston Charest qui a su brillamment jongler avec les aspects administratifs. De plus, je tiens à démontrer ma gratitude envers Mme Camille Ménard et M. Pierre Jean, techniciens au CRDA, pour leur support enjoué au niveau technique.

Finalement, ma plus intense gratitude va à mon conjoint qui a su me démontrer un soutien indéfectible et une compréhension sans limites pendant toute cette période. Son amour et sa philosophie de vie m'ont encouragé à mener à bien cette recherche et à atteindre mes objectifs.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES ANNEXES	viii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Problématique	2
1.2 Revue de la littérature	10
1.2.1 Perfluorocarbones	10
1.2.2 Adsorption	15
1.2.3 Phénomènes d'adsorption des matériaux poreux	17
1.2.4 Choix des adsorbants	22
1.2.5 Paramètres d'échantillonnage	26
1.2.6 Thémodésorption	29
1.2.7 Analyse chromatographique	30
1.3 Objectifs	34
CHAPITRE 2: PUBLICATION	35
 "An Innovative Method for Sampling and Analysis of Tetrafluoromethane and Hexafluoroethane using Sorbent Preconcentration"	
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION	57
3.1 Développement d'une méthode d'analyse du CF ₄ et du C ₂ F ₆ par GC/MSD.....	58
3.2 Détermination des paramètres limites pour l'échantillonnage du CF ₄ et du C ₂ F ₆ sur tubes sorbants commerciaux.....	67

3.3 Optimisation des paramètres d'opération de la thermodésorption et de la cryoconcentration pour l'analyse du CF ₄ et du C ₂ F ₆	74
3.4 Validation de la méthode.....	78
3.4.1 Spécificité	78
3.4.2 Limites de détection et de quantification.....	80
3.4.3 Linéarité et domaine de travail	81
3.4.4 Répétabilité et reproductibilité intra-laboratoire	82
3.4.5 Justesse et incertitude	84
3.4.6 Sensibilité	86
3.4.7 Robustesse	86
CHAPITRE 4 : CONCLUSION.....	90
BIBLIOGRAPHIE.....	94
ANNEXES.....	101

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Temps de résidence, PRG et concentrations atmosphériques de GES	5
Tableau 2 : Propriétés chimiques de quelques perfluorocarbones.....	11
Tableau 3 : Caractéristiques de matériaux adsorbants utilisés pour l'enrichissement et la thermodésorption lors d'analyses d'air ambiant.....	23
Tableau 4 : Résultats obtenus avec la colonne CP-Poraplot-U	59
Tableau 5 : Résultats obtenus avec la colonne GS-Gaspro	60
Tableau 6 : Valeurs théoriques prouvant une meilleure séparation à basse température	62
Tableau 7 : Plateaux théoriques des colonnes capillaires CP-Poraplot-U et GS-Gaspro	64
Tableau 8 : Effets de la pression (P).....	65
Tableau 9 : Valeurs de BTV	68
Tableau 10 : Résultats obtenus des tests de répétabilité	83
Tableau 11 : Résultats obtenus des tests de reproductibilité intra-laboratoire	83
Tableau 12 : Résultats obtenus de justesse	85
Tableau 13 : Résultats obtenus d'incertitude.....	85
Tableau 14 : Pentes des courbes d'étalonnages de la partie validation de la méthode.....	86
Tableau 15 : Pentes des courbes log BTV vs 1/T	87

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Schématisation du bilan radiatif du système Soleil-Terre menant au phénomène d'effet de serre	3
Figure 2 : Types d'isotherme d'adsorption selon la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (B.D.D.T.) (taux de recouvrement de la surface en fonction de la pression ou de la concentration).....	19
Figure 3 : Schématisation de la théorie de remplissage de volume de pore	20
Figure 4 : Aspect microscopique des tamis moléculaires carbonés	24
Figure 5 : Résultats théoriques obtenus avec une méthode indirecte ou directe.	27
Figure 6: Schéma du système utilisé pour les tests de détermination des BTV	68
Figure 7 : Courbes de régression log BTV vs 1/T pour le CF ₄	69
Figure 8 : Courbes de régression log BTV vs 1/T pour le C ₂ F ₆	69
Figure 9 : Résultats obtenus du test d'adsorption passive pour le CF ₄	72
Figure 10 : Résultats obtenus du test d'adsorption passive pour le C ₂ F ₆	72

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 :

Figure #1 : Schéma de la spectrométrie de masse par temps de vol (TOF/MS)	102
Figure #2: Schématisation de la formation des ions à la source, séparation dans le tube de vol et detection.	103
Annexe 2 : Chromatogrammes de la partie 3.1	104
Annexe 3 : Chromatogrammes de la partie 3.2	107
Annexe 4 : Chromatogrammes de la partie 3.3	109

CHAPITRE 1
INTRODUCTION

1.1 Problématique

Les changements climatiques constituent un problème d'actualité ayant une portée mondiale. Depuis la fin des années 1800, la température moyenne de la terre a augmenté de 0,6 °C. Une augmentation supplémentaire de 1,4 °C à 5,8°C est prévue d'ici environ 100 ans selon la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques [1].

Les activités reliées à l'industrialisation et les apports anthropogéniques ont contribué à augmenter la quantité de gaz à effet de serre (GES) atmosphériques. La combustion du charbon et de combustibles fossiles, la coupe forestière ainsi que certaines méthodes agricoles et industrielles comptent pour certaines activités à fort taux d'émissions de gaz à effet de serre.

Les gaz à effet de serre influencent la température terrestre selon plusieurs plans. Tout d'abord, les GES sont essentiels à la survie de la vie sur la Terre. Sans les GES, la planète Terre constituerait un désert glacé où la survie de la vie serait incertaine. En effet, la température à la surface de la Terre en absence d'atmosphère serait d'environ -18 °C. Sans la couche atmosphérique de GES, la radiation infrarouge de la Terre serait seulement émise vers l'espace et aurait comme conséquence un bilan énergétique négatif.

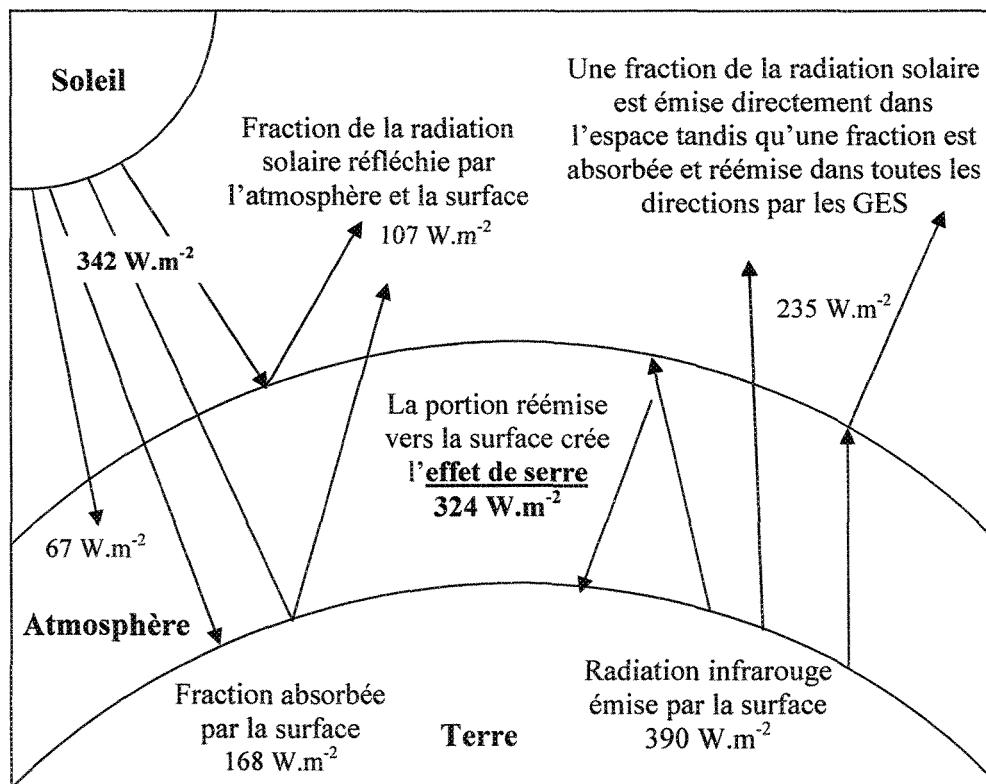


Figure 1 : Schématisation du bilan radiatif du système Soleil-Terre menant au phénomène d'effet de serre [2].

Le mécanisme d'action des GES (figure 1) tient au fait qu'ils sont transparents aux courtes longueurs d'onde, comme la radiation visible solaire, mais sont opaques aux plus grandes longueurs d'onde, comme la radiation infrarouge thermique terrestre. La radiation est absorbée par ces molécules atmosphériques et est réémise dans toutes les directions. Une portion de ces réémissions retourne vers la surface de la terre et induit un réchauffement de la surface. Toutefois, la quantité de GES atmosphériques actuelle dépasse la quantité nécessaire au maintien de la température terrestre. Une plus grande proportion de la radiation infrarouge terrestre retourne donc vers le sol. Un réchauffement global [3] se

produit puisque la chaleur est contenue entre la couche terrestre et la couche supérieure atmosphérique.

Les molécules d'intérêt dans le cadre de cette recherche sont des composés organiques volatiles (COV) saturées en fluor ou perfluorocarbones (PFC) : le tétrafluorométhane (perfluorométhane, R14, CF₄) et l'hexafluoroéthane (perfluoroéthane, R116, C₂F₆). Les émissions de PFC constituent une préoccupation grandissante dans plusieurs domaines industriels. Cet intérêt tient au fait que ces composés représentent de puissant gaz à effet de serre. Les impacts moyens globaux de la force radiative d'un GES sont quantifiés par le potentiel de réchauffement global (PRG). Le potentiel de réchauffement global se définit comme la somme des effets de forces radiatives d'un gaz sur un horizon de temps spécifié relativement au gaz de référence. Les potentiels de réchauffement global sont présentés sous la forme d'équivalence d'émissions de dioxyde de carbone (CO₂). L'intérêt pour le CF₄ et le C₂F₆ découle de leur haut potentiel de réchauffement global, de l'augmentation importante de leur concentration atmosphérique ainsi que de leur grande stabilité temporelle. En effet, les temps de résidence atmosphérique du CF₄ et du C₂F₆ sont de deux ordres de grandeur supérieurs à celui du CO₂ dont les données apparaissent au tableau 1. L'impact moyen global du CF₄ est de 6500 fois plus important que celui du CO₂ et de 9200 fois pour le C₂F₆ lorsqu'on examine les valeurs de PRG sur un horizon de 100 ans [2]. En effet, le CF₄ ayant une forte bande d'absorption infrarouge aux environs de 7,8 μm, une étude antérieure a démontré que l'effet de serre due à cette seule molécule correspondait à une hausse de la température de la surface terrestre de 0,1 °C à une concentration atmosphérique de 1 ppbv [4].

Tableau 1: Temps de résidence, PRG et concentrations atmosphériques de GES [3].

Nom (formule)	Temps de résidence atmosphérique (an)	PRG (horizon de 100 ans)	Concentration atmosphérique de 1998 (ppm) [augmentation depuis 1750, (%)]
Dioxyde de carbone (CO ₂)	50-200	1	365 [24]
Méthane (CH ₄)	12 ± 3	21	1,745 [60]
Oxyde nitreux (NO ₂)	120	310	0,314 [14]
Tétrafluorométhane (CF ₄)	50000	6500	0,00008 [50]
Hexafluoroéthane (C ₂ F ₆)	10000	9200	0,000003 [100]

Le CF₄ et le C₂F₆ sont visés par l’Institut International de l’Aluminium (International Aluminium Institut, IAI), la Convention intergouvernementale sur les changements climatiques (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) ainsi que par le Protocole de Kyoto. Toutefois, aucune réglementation n’a été ratifiée en ce qui concerne les émissions des PFC. Un programme volontaire de réduction des émissions de PFC a été mis en place par l’IAI. Un objectif de réduction de 80 % des émissions basé sur les quantités émises de PFC provenant des procédés de production d’aluminium de l’année 1990 est effectif jusqu’en 2010 [5]. Dix pays importants au niveau du secteur de la production primaire ont souscrit volontairement à cette démarche et ont implanté des programmes de réduction des émissions des PFC. Les données obtenues après une décennie d’activité des programmes montrent une réduction effective variant de 8 % à 92 % selon le pays [6]. Ces données sont obtenues avec les méthodes décrites dans *IPCC 2000, Good*

Practice Guidance [7, 8]. Ces méthodes se basent sur une estimation des émissions de PFC selon trois approches différentes. Premièrement, l'approche Tier 1 utilise des facteurs d'émissivité théoriques spécifiques à la technologie de production d'aluminium employée qui sont multipliés par la production totale de métal. Cette estimation est la plus incertaine et s'utilise seulement lorsqu'aucune autre information relative à la production n'est disponible. L'approche Tier 2 est basée sur la relation entre les émissions et les paramètres d'opération déterminée par l'utilisation de coefficients théoriques selon le type de technologie utilisé par l'aluminerie. Cette approche est utilisée lorsque les informations provenant des paramètres spécifiques d'opération et de production sont accessibles. Les approches Tier 3a et Tier 3b se fondent sur la mesure des émissions produites par les alumineries. La méthode Tier 3a utilise le suivi continu pour déterminer directement les émissions. Des mesures effectuées sur le terrain permettent d'obtenir des données précises des émissions. Cependant, cette approche est très longue et dispendieuse. Pour contrer ces désavantages, l'utilisation de la méthode Tier 3b permet d'obtenir une estimation des émissions basée sur l'échantillonnage périodique des émissions mis en relation avec les données relatives aux paramètres spécifiques d'opération et avec les données de production. Les paramètres d'opération ciblés concernent la fréquence, la durée et le survoltage associés aux effets anodiques. Toutefois, en raison de leur caractère estimatif, les méthodes Tier 1 et 2 n'offrent qu'une vision approximative des émissions totales. Une approche basée sur la mesure réelle des émissions, telles que les méthodes Tier 3a et 3b, permettrait d'évaluer les efforts de réduction des émissions effectués par les producteurs majeurs d'aluminium.

L'IAI et l'agence de protection environnementale des Etats-Unis (U.S. Environmental Protection Agency, USEPA) ont conjointement mis sur pied un protocole plus détaillé de mesure des émissions de CF₄ et de C₂F₆ provenant de la production primaire d'aluminium [8]. Ce protocole fait état des méthodes analytiques actuellement utilisées. Deux types d'approches permettent de déterminer la concentration de PFC émise : l'approche extractive et celle permettant une mesure en temps réel ou en continu. L'approche extractive consiste à échantillonner les conduits d'évacuation de gaz ou les événements de toit pendant un temps prédéterminé à l'aide de sacs spécialement conçus pour l'échantillonnage de gaz ou d'un cylindre de prélèvement des gaz (en anglais : « canister ») et d'analyser les prélèvements ultérieurement. Cette technique s'effectue par pompage direct des rejets atmosphériques provenant d'une source fixe. La concentration de polluants échantillonnés constitue une moyenne des rejets pendant la période d'échantillonnage. Cette technique présente cependant un désavantage important dans le fait que les molécules peuvent diffuser à travers les parois du sac en fonction du temps. En effet, les sacs Tedlar® montre une stabilité de rétention de 2 jours seulement [9]. Bien que l'utilisation des sacs soit simple, la stabilité des sacs force donc les laboratoires analytiques à effectuer les analyses dans un laps de temps relativement court. En conséquence, l'échantillonnage doit toujours avoir lieu près d'un laboratoire d'analyse, ce qui est pratiquement impossible puisque de nombreuses usines se situent dans des lieux parfois retirés. Quant aux cylindres de prélèvements des gaz, bien que plus dispendieux que les sacs, ils présentent cependant une stabilité d'entreposage de 30 jours pour la majorité des composés organiques volatiles [10].

La deuxième approche, la mesure en continue, s'utilise avec un instrument installé de telle sorte que le gaz est prélevé directement dans les conduits de gaz. Ceci permet une quantification en temps réel des concentrations de PFC. Contrairement à l'approche extractive avec analyse différée réalisée en laboratoire, la mesure en continu n'est réalisable qu'avec du personnel ayant une formation plus approfondie au niveau analytique. Puisque le recours à du personnel spécialisé est obligatoire, l'approche de mesure en continu est plus dispendieuse que l'approche extractive.

Les instruments d'analyse couramment utilisés lors d'analyses différées effectuées en laboratoire sont la chromatographie gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse (GC/MS) et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les analyses en temps réel peuvent être effectuées à l'aide de la spectrométrie de masse en continu, la spectroscopie d'absorption à diode laser infrarouge (en anglais : « Tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS »), la spectrométrie photoacoustique et la spectrométrie FTIR. Par la suite, les résultats obtenus lors des campagnes de mesure sont utilisés pour estimer les coefficients d'émission selon l'approche Tier 3b. Les émissions de PFC sont rapportées en kg de CF₄ et en kg de C₂F₆ émis par tonne d'aluminium produite.

Actuellement, ces méthodes ont atteint leur limite de performance pouvant permettre une quantification représentative des émissions en regard de leur limite de détection. La méthode basée sur la spectrométrie FTIR en laboratoire montre des limites de détection de 0,7 et 1,1 ppbv pour le CF₄ et le C₂F₆ respectivement [8]. Bien que cette méthode soit la plus sensible, elle nécessite l'utilisation de matériel et de paramètres d'opération particuliers et contraignants. L'amélioration des techniques de contrôle ainsi

que le développement de nouvelles technologies utilisées lors du procédé électrolytique tendent actuellement à réduire les concentrations de PFC émises. Conséquemment, les limites de détection des méthodes actuelles proposées dans le protocole de l'IAI/USEPA vont rapidement devenir trop élevées.

L'utilisation d'une étape unique d'adsorption sur un adsorbant tel que les tamis moléculaires carbonés, les noirs de carbone graphités ou les polymères organiques poreux pour l'échantillonnage et la préconcentration des composés volatiles organiques (COV) et des composés volatiles organiques halogénés (COVH) montre des avantages précieux en regard de la simplicité de son utilisation, de son prix et de sa sensibilité [11-18]. L'analyse quantitative s'effectue par chromatographie gazeuse après la désorption thermique des composés adsorbés. Cette avenue démontre une plus grande simplicité lors de l'échantillonnage et de l'analyse. En 2006, une méthode basée sur l'adsorption du CF₄ et du C₂F₆ sur sorbant a été développée [19]. Le principe de base est l'adsorption des deux PFC à l'intérieur d'une colonne de 4 mètres de longueur remplie de tamis moléculaire carboné Carboxen® 1000. Par la suite, la colonne est chauffée et le gaz est collecté dans un sac Tedlar® pour ensuite être analysé par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur par spectrométrie de masse à ions sélectifs (GC/MSD). Cette technique permet de prélever un échantillon entier des rejets émis sur une période variant de 12 à 24 heures selon le débit d'échantillonnage utilisé. Toutefois, bien que démontrant un potentiel intéressant de rétention des deux composés visés, il apparaît que cette méthode soit onéreuse et présente des contraintes reliées à la fois aux limites de détection et aux techniques d'échantillonnage (en référence à des données internes confidentielles RIO TINTO ALCAN). L'usage de

tubes remplis de matériel adsorbant a déjà démontré une certaine efficacité pour l'échantillonnage et la préconcentration de composés de type COV et COVH [11]. Aucune étude cependant n'a été effectuée quant à l'usage de tels tubes dans le cadre de l'échantillonnage et l'analyse du CF₄ et du C₂F₆. L'intérêt de l'utilisation de tubes adsorbants découle du fait qu'un tube revient à un dixième du coût d'une colonne de 4 mètres (100 \$ par tube vs 1000 \$ par colonne de 4 mètres). De plus, la disponibilité commerciale des tubes ainsi que de l'équipement de thermodésorption permettent un détachement du point de vue du support technique essentiel lors de l'utilisation d'appareillage de fabrication «maison» tel que les colonnes de 4 mètres. Cette étude a pour objectif principal de démontrer l'intérêt et le potentiel d'utilisation de la thermodésorption et de tubes adsorbants commerciaux pour l'échantillonnage et l'analyse des concentrations de CF₄ et de C₂F₆ émis lors de la production d'aluminium primaire. Les objectifs secondaires, si le potentiel est confirmé, sont le développement et la validation de la méthode.

1.2 Revue de la littérature

1.2.1 Les perfluorocarbones

Le CF₄ et le C₂F₆ appartiennent à la famille des composés organiques volatiles (COV). Tous les atomes d'hydrogène étant substitués par des atomes de fluor, ces composés font également partie de la famille des perfluorocarbones (PFC). Le CF₄ et le

C_2F_6 présentent les masses moléculaires les plus petites appartenant à cette famille. L'état physique des perfluorocarbones varie selon le nombre d'atomes de carbone et de fluor composant la molécule. Les composés contenant un à quatre carbones (C_1-C_4) sont en phase gazeuse tandis que les perfluorocarbones C_5-C_{19} sont liquides et $C_{20}-C_{24}$ sont solides [20]. Tous les PFC sont des composés inertes et stables en raison de la force de la liaison entre le carbone et le fluor. L'énergie de liaison du lien C-F est de 552 kJ.mol^{-1} en comparaison avec celle du lien C-H qui est de $338,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les propriétés chimiques de certains composés perfluorocarbonés sont présentées au tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques de quelques perfluorocarbones [21].

Nom (Formule, structure)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	No. CAS	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Densité (g.cm ⁻³)
Tétrafluorométhane (CF_4 , tétraèdre)	88,00	75-73-0	-183,5	-128,0	$3,034^{25^\circ\text{C}}\text{a}$
Hexafluoroéthane (C_2F_6 , linéaire)	138,01	76-16-4	-100,7	-78,1	$1,590^{-78^\circ\text{C}}$
Octafluoropropane (C_3F_8 , linéaire)	188,02	76-19-7	-147,6	-36,6	N/D ^b
Décafluorobutane (C_4F_{10} , linéaire)	238,03	355-25-9	-128,2	-1,9	$1,6484^{25^\circ\text{C}}$
Octafluorocyclobutane (C_4F_8 , cyclique)	200,03	115-25-3	-40,1	-5,9	$1,500^{25^\circ\text{C}}$
Hexadécafluoroheptane (C_7F_{16} , linéaire)	388,05	335-57-9	-78,0	82,5	$1,7333^{20^\circ\text{C}}$

a : température de prise de mesure de la densité ; b : information non disponible.

Différentes applications ont été développées en tenant compte de la phase ainsi que des propriétés physiques et chimiques des perfluorocarbones. En raison de leur non-toxicité, certains PFC sont utilisés dans le domaine médical. Des perfluorocarbones

liquides, particulièrement l'octafluoropropane, sont utilisés lors de chirurgie de l'œil en remplacement de l'humeur aqueuse pour rétablir le détachement rétinien en repoussant l'humeur aqueuse pouvant se retrouver derrière la rétine [22]. Le perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane (C_8F_{16} , composé cyclique perfluorocarboné) est également utilisé pour retirer par surnage la lentille nucléaire disloquée de la cavité vitreuse [23]. Certains perfluorocarbones sont employés en imagerie d'ultrason par contraste ou en imagerie par résonance magnétique ^{19}F [24]. En imagerie par ultrason par contraste, les microbulles de perfluorocarbone en phase gazeuse, à la température du corps humain, oscillent et vibrent à l'exposition de champs d'énergie dans le domaine ultrasonique [25]. Ces microbulles reflètent des ondes caractéristiques de ce type de composés et permet ainsi de distinguer aisément les tissus environnants. En 1966, Leland C. Clark a exploré une avenue possible des perfluorocarbones dans la respiration liquide [26]. En considérant que les perfluorocarbones permettent de dissoudre de grande quantité de gaz, cette expérimentation était basée sur la dissolution d'oxygène dans une solution de perfluorodécalin ($C_{10}F_{18}$). La même équipe de chercheur a développé un substitut au sang humain à base de perfluorocarbones oxygénés [27]. Des recherches ultérieures concernant ces deux technologies sont effectuées encore de nos jours [28].

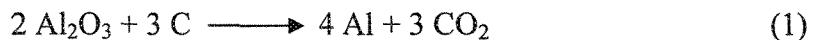
Les perfluorocarbones sont utilisés dans plusieurs domaines industriels ou analytiques. En regard de leur stabilité élevée en fonction du temps et de leur faible concentration atmosphérique, certains perfluorocarbones peuvent tenir un rôle de traceurs atmosphériques. Une certaine quantité de perfluorocarbone est émis à une situation géographique donnée et des analyses d'air environnant permettent de déterminer la

cinétique atmosphérique des émissions provenant de ce point précis. Cette technique analytique est utilisée, par exemple, pour la surveillance de pollution ou de la qualité de l'air d'un édifice [29]. En tenant compte de la capacité des perfluorocarbones à favoriser une dissolution stable d'oxygène, l'industrie cosmétique a incorporé des solutions perfluorocarbonées oxygénées à la formulation de certains de leurs cosmétiques [30]. Les perfluorocarbones sont utilisés également en remplacement de composés chlorofluorocarbonés (CFC) dans l'industrie de la réfrigération et dans certains processus d'extraction de fluide supercritique en tant que solvants ou co-solvants potentiels [31].

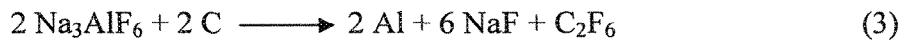
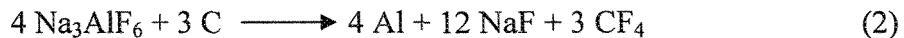
Dans le cas spécifique du CF₄ et du C₂F₆, certaines utilisations mènent à des émissions atmosphériques indésirables. L'industrie des semi-conducteurs constitue une source majeure d'émission de CF₄ et de C₂F₆. Le CF₄ entre dans la composition du plasma induit par radio fréquence utilisé pour la déposition des composés désignés, du dioxyde de silice par exemple, et pour le nettoyage de la chambre [31]. Selon l'inventaire américain des émissions gaz à effet de serre (GES), l'industrie des semi-conducteurs émettaient environ 3,6 Tg d'équivalents en CO₂ de perfluorocarbones en 2006 [32].

Certains procédés industriels impliquant l'extraction d'uranium métallique et de fluor émettent du CF₄ et du C₂F₆ en tant que sous-produits indésirables. L'administration nationale de l'aéronautique et de l'espace (National Aeronautics and Space Administration, NASA) utilise le CF₄ et le C₂F₆ lors de simulations d'entrée en atmosphère [33,34]. Lors de celles-ci, le CF₄ et le C₂F₆ sont employés pour imiter les caractéristiques aérodynamiques des gaz réels impliqués à la surface des véhicules aéronautiques.

L'industrie de l'aluminium émet également du CF₄ et du C₂F₆ en tant que sous-produits indésirables du procédé électrolytique de production d'aluminium primaire. Ces composés sont émis uniquement lors d'effets anodiques se produisant de manière périodique et aléatoire. L'aluminium est produit commercialement selon le procédé Hall-Héroult [35] qui consiste en la réduction électrolytique de l'alumine (Al₂O₃) dissoute dans de la cryolithe (Na₃AlF₆), un mélange eutectique de fluorure de sodium (NaF) et de fluorure d'aluminium (AlF₃), en fusion à environ 960 °C (bain électrolytique). La composition du bain électrolytique varie selon les additifs ajoutés et l'approvisionnement en alumine. La production normale d'aluminium suit l'équation (1) nette suivante :



Bien que plusieurs théories existent concernant les mécanismes de formation du CF₄ et du C₂F₆ se produisant lors d'un effet anodique, la description suivante est généralement acceptée [35]. En conditions normales d'électrolyse, les anodes de carbone sont consommées par les ions contenant de l'oxygène. Lorsque la teneur en alumine du bain électrolytique chute d'environ 2 %, le voltage de polarisation de l'anode augmente significativement. Cette hausse de voltage entraîne une diminution de la concentration des ions contenant de l'oxygène à proximité de l'anode. La concentration des ions fluorures contenus dans le bain devient plus élevée. La surface de l'anode se couvre d'un film isolant de gaz C_nF_m. Les fluorures réagissent avec le carbone de l'anode et forment du CF₄ et du C₂F₆ en suivant les équations (2), (3) nettes suivantes :



Selon l'IAI, la quantité totale mondiale de perfluorocarbones émises est de 37,4 Tg d'équivalent en CO₂ dans le secteur de la production d'aluminium [5]. En conséquence, l'industrie de l'aluminium représente une source non négligeable de gaz à effet de serre et de nombreux efforts sont actuellement en cours pour réduire les émissions de PFC provenant des activités de cette industrie.

1.2.2 Adsorption

L'adsorption est un phénomène interfacial qui se traduit par l'augmentation de la concentration des molécules de gaz ou de liquide près de la surface du matériel adsorbant, solide ou liquide. L'adsorption physique [36] représente la liquéfaction ou condensation des molécules adsorbées (adsorbat) à la surface adsorbante. L'adsorption physique implique des forces non-spécifiques de faibles intensités de type Van der Waals. Ce type de sorption est réversible et s'effectue à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante des molécules adsorbées ainsi qu'à basse température. De plus, les perturbations des patrons des orbitales électroniques des substances ne sont pas significatives. L'énergie d'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée est généralement du même ordre de grandeur que l'énergie de condensation déployée entre les molécules à adsorber. Le deuxième type d'adsorption, l'adsorption chimique [36] implique la modification chimique des composés

mis en contact. Des liaisons de plus fortes intensités sont présentent lors de l'adsorption chimique. Les changements d'état électronique sont détectables grâce à certaines caractéristiques physiques comme la conductivité électrique, la spectroscopie infrarouge ou ultraviolette. L'adsorption chimique est souvent irréversible et implique des énergies d'enthalpie plus élevées que l'adsorption physique ($-\Delta H^\circ_{\text{adsorption physique}} < 35 \text{ kJ.mol}^{-1}$ vs $-\Delta H^\circ_{\text{adsorption chimique}} > 35 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [21].

Il existe de nombreux types d'adsorbants disponibles commercialement répondant aux divers besoins d'enrichissement ou d'extraction. Cette multitude d'adsorbants déploie des caractéristiques variées dont il faut tenir compte lors du choix de la matrice adsorbante. En ce qui concerne l'enrichissement des analytes provenant d'une solution diluée, le choix de l'adsorbant est relié à la capacité d'enrichissement des analytes d'intérêts, la capacité de désorption des analytes, l'homogénéité et l'inertie de la surface d'adsorption, l'affinité de l'adsorbant avec l'eau et les composés inorganiques contenus dans l'air ainsi que la stabilité thermique et mécanique de l'adsorbant.

La capacité d'enrichissement des analytes par adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique et au volume des pores de l'adsorbant [37]. La surface spécifique d'un matériel adsorbant peut également se définir comme étant la totalité de la surface disponible pour des interactions entre l'adsorbant et les analytes. Les matériaux adsorbants agissent avec les molécules adsorbées par des interactions spécifiques (interactions dipôle-dipôle, lien hydrogène) ou par des interactions non-spécifiques (forces de Van Der Waals, plus spécifiquement de dispersion ou de London)) [37-39]. Les forces de dispersion se définissent comme des changements inhomogènes dans la densité

électronique de ces molécules produisant des moments dipolaires induits permettant à ces molécules d'interagir avec les moments dipolaires induits des molécules avoisinantes [36]. Ce phénomène provoque une force qui s'exerce entre les molécules. Bien que les forces de dispersion soient toujours présentent lors d'interactions moléculaires, les interactions spécifiques sont liées seulement aux molécules polaires ou ioniques. La faible polarisabilité du CF₄ ($3,838 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) et du C₂F₆ ($6,82 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) implique uniquement des interactions non-spécifiques [21], ce qui en fait d'ailleurs des molécules dont la rétention ou la sorption est difficile à réaliser.

1.2.3 Phénomènes d'adsorption des matériaux poreux

La volatilité des molécules visées est un paramètre critique qui influence le choix de l'adsorbant. La rétention des composés est inversement corrélée avec leur volatilité [40]. Le CF₄ et le C₂F₆ étant deux molécules très volatiles (point de fusion du CF₄: -128,0 °C et point de fusion du C₂F₆: -78,1 °C), l'adsorbant doit posséder une surface spécifique élevée et, dans le cas d'adsorbants microporeux, un volume de pores élevé. Ainsi, l'échantillonnage atmosphérique de ces composés doit être représentatif des émissions étudiées. De plus, la désorption des analytes doit se faire de manière quantitative. Ainsi, le matériel adsorbant doit montrer une force suffisante pour ralentir les molécules sans toutefois les retenir de façon irréversible.

Le volume des pores est une caractéristique de capacité d'adsorption déterminante en ce qui concerne les matériaux microporeux. Les matériaux adsorbants sont classifiés par

grosseur des pores par l'IUPAC [41] comme étant macroporeux (> 50 nm de diamètre), mésoporeux (plus de 2 nm mais moins de 50 nm de diamètre) et microporeux (< 2 nm de diamètre). Le CF₄ et le C₂F₆ montrent une adsorption forte à température ambiante (300 K) à l'intérieur de pores de diamètre de 2 nm et moins. La sélectivité des composés (ratio de la concentration molaire des composés dans le pore sur celle dans la matrice gazeuse) est fonction du diamètre des pores. Le CF₄ et le C₂F₆ présentent une sélectivité élevée dans des pores entre 0,7 nm et 1,2 nm de diamètre [31]. De plus, la séparation des composés est optimale lors de l'adsorption au voisinage de pores très petits [42].

L'adsorption par des matériaux mésoporeux et macroporeux se produit par formation de n-couches de molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant. Ce phénomène se traduit selon l'équation (4) de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) [36] (figure 2):

$$\frac{V}{V_{mono}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad (4)$$

où V_{mono} représente le volume correspondant à une monocouche,

c est une constante et

z est équivalent à la pression étudiée divisée par la pression de vapeur au-dessus d'une couche d'adsorbat de plus d'une molécule d'épaisseur assimilable à un liquide pur.

L'adsorption de B.E.T. est basée sur le fait qu'elle se forme par multicouches et tend vers une condensation de molécules adsorbées (liquéfaction). De plus, la première couche de molécules adsorbées sert de surface adsorbante pour les molécules suivantes.

L'adsorption ne plafonne pas à une valeur de saturation à haute pression. Ainsi, l'isotherme peut augmenter indéfiniment.

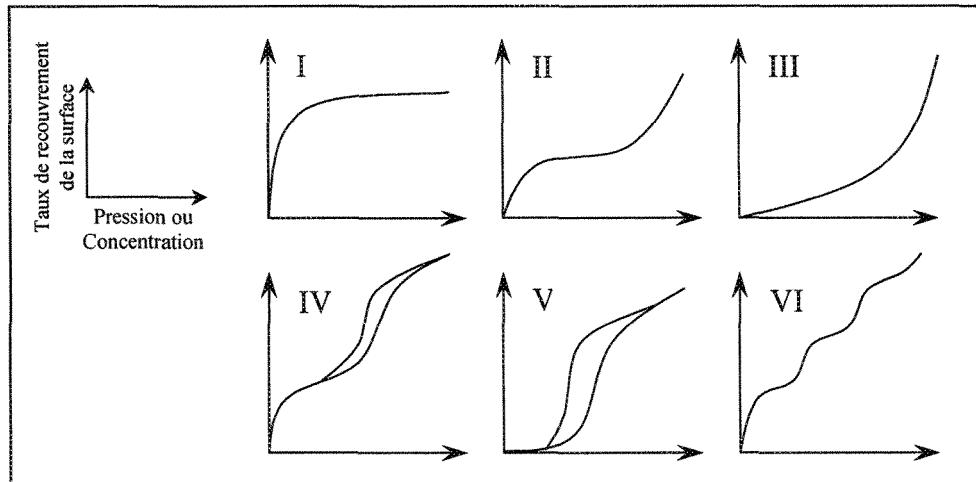


Figure 2 : Types d'isotherme d'adsorption selon la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (B.D.D.T.) (taux de recouvrement de la surface en fonction de la pression ou de la concentration) [43]. Type I caractérise l'adsorption sur matériel adsorbant microporeux (semblable à l'isotherme de Langmuir), Type II et III décrivent l'adsorption sur matériel non-poreux ou macroporeux avec des interactions fortes et faibles entre adsorbant et adsorbat, Type IV et Type V caractérisent l'adsorption démontrant des boucles hystérésis (le Type IV est obtenu suite à la condensation capillaire dans un adsorbant mésoporeux) et le Type VI démontre une adsorption en multicouches par étapes successives sur un matériel non-poreux uniforme.

Les phénomènes d'adsorption impliqués dans l'environnement des micropores présentent des différences importantes lorsque comparés aux phénomènes d'adsorption se produisant dans des matériaux mésoporeux et macroporeux. Dubinin et Radushkevich (1946) proposent une théorie concernant le remplissage du volume des micropores [44-48] basée sur la théorie de potentiel d'adsorption élaborée par Eucken et Polanyi (figure 3). Dans les matériaux microporeux (1), les pores étant du même ordre de grandeur que les molécules adsorbées. Toutes les molécules de l'adsorbant constituant les parois du pore

peuvent interagir avec les analytes. Les interactions entre les premières molécules adsorbées et les molécules d'adsorbant tendent vers la formation d'une monocouche suivant l'isotherme de Langmuir (2). Les molécules suivantes interagissent simultanément avec plusieurs molécules constituant les parois du pore (3). De plus, les molécules adsorbées interagissent également entre elles. Un fort champ d'adsorption se forme dans tout le secteur du micropore. L'espace limité du micropore empêche la formation de couches supérieures d'analytes (4) (pas d'isotherme de B.E.T.) mais favorise plutôt le remplissage de l'intégralité du volume du pore (5).

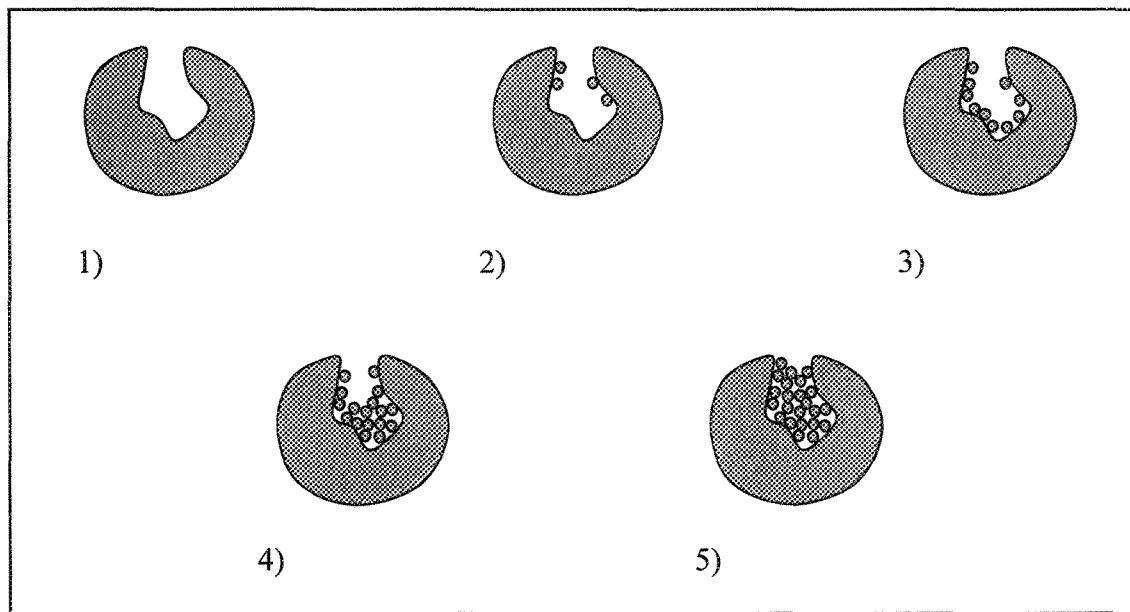


Figure 3 : Schématisation de la théorie de remplissage de volume de pore

Ce phénomène se traduit par l'équation (5) de Langmuir (voir figure 2, type I) [12,42] :

$$\theta = \frac{Kp}{(1 + Kp)} \quad (5)$$

où θ représente le taux de recouvrement de la surface,
 p correspond à la pression partielle et
 K est le coefficient d'adsorption égal à la constante de vitesse d'adsorption divisée par la constante de vitesse de désorption.

L'adsorption à l'intérieur des micropores peut se modeler également par l'équation (6) de Dubinin-Radushkevich [12]. Cette approche permet d'établir un profil thermodynamique de l'adsorption de molécules de gaz à l'intérieur du micropore :

$$\theta(A) = \exp\left[-B_0\left(\frac{A}{\beta}\right)^2\right] \quad (6)$$

où θ est la fraction du micropore remplie de molécules adsorbées,
 B_0 est un paramètre structural caractérisant le solide adsorbant,
 A représente le potentiel d'adsorption défini par la variation de l'énergie libre de Gibbs ($A = -\Delta G$) et
 β l'affinité des molécules adsorbées.

1.2.4 Choix des adsorbants

Les matériaux adsorbants les plus communément utilisés pour l'enrichissement par tube rempli sont montrés au tableau 3. Le Tenax ® est l'adsorbant le plus populaire pour cette utilisation. Cependant, c'est un adsorbant faible, plus approprié pour l'enrichissement des molécules moins volatiles que le benzène [14]. Le charbon actif est un adsorbant microporeux présentant une surface spécifique très élevée. Cependant, son affinité élevée (V_g^θ (volume de rétention d'eau spécifique à 20 °C) : 1454 ml.g⁻¹) avec l'eau empêche son utilisation en milieu humide. Les molécules d'eau diminuent la surface disponible pour l'adsorption des analytes d'intérêt et empêchent un échantillonnage représentatif du milieu. La présence habituelle d'eau lors d'échantillonnage d'air ambiant étant non-négligeable, l'utilisation d'adsorbant sensible à l'eau est à proscrire. De plus, les molécules d'eau lors de la thermodésorption suivie de cryoconcentration peuvent causer des problèmes importants lors de l'analyse. Les molécules d'eau peuvent se concentrer en amalgames de glace et bloquer le système d'injection cryogénique [14].

Tableau 3 : Caractéristiques de matériaux adsorbants utilisés pour l'enrichissement et la thermodesorption lors d'analyses d'air ambiant [17].

Adsorbant (Fournisseur)	Type	T_{\max} (°C)	Volume de pore (ml.g ⁻¹)		Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	V_g^{θ} H ₂ O à 20 °C ^a (ml.g ⁻¹)
			Micro	Total		
Carboxen® 1000 (Supelco)	TMC	>400	0,42	0,85	1200	418
Carbosieve™ SIII (Supelco)	TMC	>400	0,38	0,39	820	378
Carbosphere® (Alltech)	TMC	>400	0,50	0,54	1000	779
Carbotrap® X (Supelco)	NCG	>400	0,00	0,63	250	-
Chromosorb® 106 (Supelco)	Copolymère styrène-divinyl- benzène	250	0,09	1,33	750	173
Tenax® TA (Supelco)	Poly-(2,6- diphényl)-p- phénylénoxyde	350	0,002	0,05	35	39
Charbon actif (Supelco)	Charbon de noix de coco	220	0,50	0,54	1070	1454

^a Volume de rétention spécifique de l'eau à 20 °C mesurée. TMC : tamis moléculaire carboné, NCG : noir de carbone graphité.

Le Carboxen® 1000, le Carbosieve™ SIII et le Carbosphere® présentent des caractéristiques intéressantes dans le cadre d'un échantillonnage sur tube sorbant suivie d'une analyse du CF₄ et du C₂F₆. Leurs surfaces spécifiques et leurs volumes de pores élevés impliquent que la force d'adsorption peut ralentir des molécules aussi volatiles que les deux PFC précédemment cités. De plus, selon la classification de Kiselev, le système adsorbant-adsorbé formé de tamis moléculaires carbonés et des molécules CF₄ et C₂F₆ interagissent effectivement selon des interactions non-spécifiques (forces de dispersion) [39].

Ces adsorbants, de la famille des tamis moléculaires carbonés, sont reconnus pour la rétention des molécules très volatiles (un à deux carbones) en raison de leurs surfaces spécifiques élevées [17, 40, 49]. De plus, ils présentent une stabilité thermique et mécanique élevée, ce qui les rend susceptible d'utilisation avantageuse pour la thermodésorption [17]. En effet, les tamis moléculaires carbonés choisis montre une bonne résistance à de hautes températures (stabilité thermique) mais également une résistance à la déformation structurelle (stabilité mécanique). Ainsi, la durée d'utilisation de ces adsorbants sont prolongées dans le cadre de la thermodésorption.

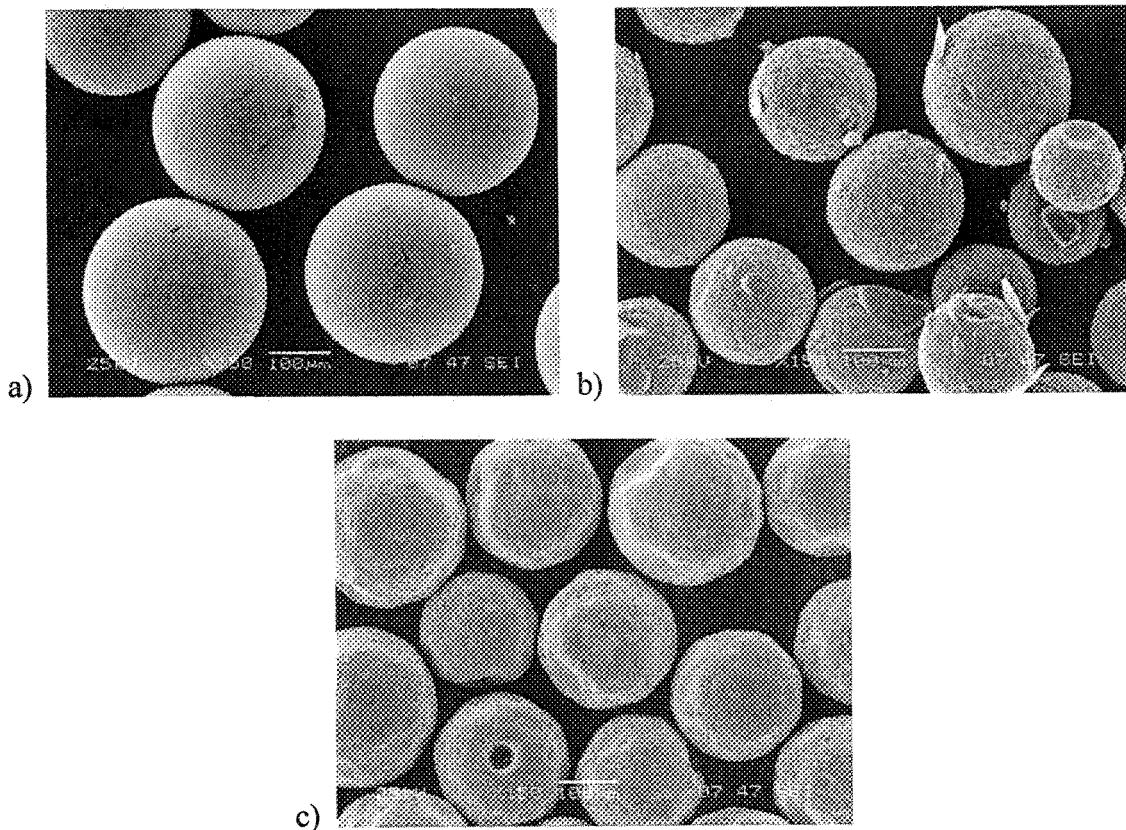


Figure 4 : Aspect microscopique des tamis moléculaires carbonés : a) Carboxen[®] 1000, b) Carbosieve[™] SIII et c) Carbosphere[®].

Les tamis moléculaires carbonés (TMC) se définissent comme étant des adsorbants amorphes à base de charbon sphérique pourvus de pores ayant une distribution allant des micropores aux macropores.

Les tamis moléculaires carbonés sont obtenus par pyrolyse contrôlée (température, gaz de pyrolyse) de polymères précurseurs [49]. Les caractéristiques physico-chimiques différentes de ces polymères permettent d'obtenir une gamme étendue d'adsorbants présentant diverses caractéristiques d'adsorption. Le Carboxen® 1000 est obtenu par carbonisation de copolymères poreux du type styrène-divinylbenzène et fonctionnalisé par l'utilisation de gaz de pyrolyse ou par traitement chimique ultérieur. Le Carbosieve™ SIII est obtenu par pyrolyse de chlorure de polyvinylidène.

La capacité de rétention de l'eau de ces tamis moléculaires carbonés est inférieure à celle du charbon actif. Cette caractéristique rend leur utilisation lors d'échantillonnage en milieu humide intéressante. Cependant, ces composés moyennement hydrophobes impliquent de tenir compte de l'humidité relative du milieu échantillonné. En effet, à 50 % d'humidité relative, le Carboxen® 1000 et le Carbosieve™ SIII sont hydrophobes tandis qu'à 80 %, la rétention maximale d'eau est atteinte [49].

La formation d'artéfacts cause de nombreux problèmes en thermodésorption [14]. L'impact de la présence d'artéfacts peut être suffisant pour nuire gravement à l'analyse chromatographique d'analytes d'intérêt à des concentrations de traces. La présence dans les tubes remplis d'adsorbant de composés réactifs (ozone ou oxygène) et de composés inorganiques contenus dans l'air (oxyde d'azote, dioxyde de souffre ou dioxyde de carbone) peuvent favoriser la formation d'artéfacts. Par exemple, la présence d'oxygène ou

d'ozone lors de la thermodésorption peut provoquer l'oxydation des analytes ou du matériel adsorbant. En plus de la perte des analytes, cette formation d'artéfacts a pour conséquence une augmentation du bruit de fond et, conséquemment, découle en une perte de sensibilité chromatographique. De plus, la présence de ces composés peut interférer avec les analytes dont les temps de rétention sont courts [39]. La formation d'artéfacts peut être diminuée par le conditionnement des matériaux adsorbants à haute température pendant un temps déterminé sous un débit de gaz inerte. Lorsque l'entreposage est optimal (température contrôlée, contenants d'entreposage hermétiques), le Carboxen® 1000, le Carbosieve™ SIII et le Carbosphere® sont reconnus pour leur grande stabilité et leur faible formation d'artéfacts en fonction du temps. Le Carbosieve™ SIII montre un niveau d'artéfacts d'environ 0,01 ng après une période de un à deux mois [14]. Puisque le CF₄ et le C₂F₆ démontrent une grande stabilité en fonction du temps (les liens carbone-fluor étant des liaisons très fortes), la réaction avec les composés précurseurs d'artéfacts est improbable. Les échantillons peuvent être entreposés pendant une période de 4 semaines sans formation de composés interférents [9].

1.2.5 Paramètres d'échantillonnage

Dans le cadre de l'échantillonnage sur matériel adsorbant, une caractéristique importante est le volume de dépassement (BTV, « breakthrough volume »). Le volume de dépassement se définit comme étant le volume de la phase mobile pouvant être injecté (typiquement 5%) à travers un lit d'adsorbant causant la migration des molécules

d'adsorbat du front à l'autre extrémité du lit d'adsorbant [11, 12, 17, 37]. Le volume de dépassement permet de déterminer le volume de prélèvement maximal menant à un échantillonnage représentatif d'un composé donné en utilisant une masse d'adsorbant donné à une température d'échantillonnage spécifique. Deux méthodes permettent de déterminer le BTV : la méthode indirecte (dite technique d'élution) et directe (dite technique frontale) (figure 5) [17, 37, 50]. La méthode indirecte implique l'injection d'un seul aliquote de la solution contenant l'adsorbat au front du lit d'adsorbant qui élue en un pic chromatographique distinct jusqu'à l'autre extrémité. La méthode directe implique, quant à elle, l'injection continue de la solution jusqu'à ce que tous les sites d'adsorption soient occupés et qu'il y ait la détection des composés à l'autre extrémité du lit d'adsorbant.

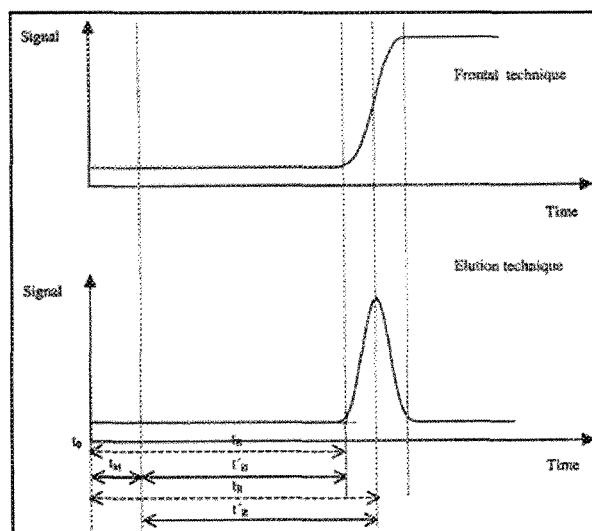


Figure 5 : Résultats théoriques obtenus avec une méthode indirecte ou directe [17].

Les informations recueillies lors de l'élution des composés permettent de déterminer la valeur du BTV (volume de rétention spécifique, V_{tg} , Équations (7), (8) et (9), en $\text{ml} \cdot \text{mg}^{-1}$)

en fonction de la température. Une relation linéaire peut d'ailleurs être établie en corrélant le logarithme du BTV en fonction de l'inverse de la température d'échantillonnage [37,50] selon :

$$V_{tg} = (j)(F_c) \left[\frac{t_r - t_a}{M_a} \right] \quad (7)$$

$$\text{où } F_c = (F_a) \left(\frac{T_c}{T_a} \right) \left[1 - \frac{P_w}{P_a} \right] \text{ et } j = \left(\frac{2}{3} \right) \left[\frac{(P_i / P_o)^2 - 1}{(P_i / P_o)^3 - 1} \right] \quad (8) \text{ et } (9)$$

F_c correspond au débit corrigé du gaz porteur ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$),

j est le facteur de compressibilité du gaz,

T_c est la température du lit d'adsorbant (K),

t_r et t_a représente le temps de rétention des analytes et du temps mort du système respectivement à T_c (min),

M_a est la masse d'adsorbant dans le tube (mg),

P_i et P_o sont les pressions d'entrée (inlet) et de sortie (outlet) du tube (en Pa),

F_a est le débit du gaz porteur à température ambiante ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$),

P_w représente la pression de vapeur de l'eau à température ambiante (constante en Pa) et

T_a et P_a correspondent à la température et la pression ambiantes (en K et Pa).

Un volume d'échantillonnage sécuritaire (SSV, « safe sampling volume ») doit être déterminé pour permettre un prélèvement représentatif et complet des émissions de CF_4 et de C_2F_6 . Cette valeur de SSV correspond aux deux tiers de la valeur de BTV en tenant compte de la température d'échantillonnage [11].

1.2.6 Thermodésorption

L'utilisation de l'adsorption suivie de la désorption des adsorbats par hausse de la température est couramment appliquée pour l'échantillonnage et l'analyse de composés organiques volatiles (COV). Également, la thermodésorption est employée dans le cas de molécules ayant une masse moléculaire élevée et de composés polaires ou facilement polarisables [11,51]. C'est ce que l'on nomme la thermodésorption. L'analyse de composés volatiles a traditionnellement été effectuée par extraction des supports d'échantillonnage solides au moyen de solvants compatibles avec la chromatographie gazeuse [52]. Cependant, cette approche est longue et les extraits contiennent parfois des composés interférents. La génération de solvant usé représente également une avenue moins acceptable au niveau de l'environnement et son élimination est généralement coûteuse. Des méthodes directes d'analyse peuvent être utilisées pour contrer ces inconvénients. L'extraction statique de l'espace de tête (en anglais : « Static Headspace Extraction, HS-GC »), la microextraction en phase solide (en anglais : « Solid Phase Microextraction, SPME ») et la désorption thermale directe (en anglais : « Direct Thermal Desorption » et TDS pour « thermal desorption system ») sont des techniques alternatives qui peuvent actuellement être automatisées [52,53]. Une étude menée sur ces trois techniques, intitulée « Comparison of the Sensitivity of Static Headspace GC, Solid Phase Microextraction, and Direct Thermal Extraction for Analysis of Volatiles in Solid Matrices. », a démontré que la HS-GC est 10 à 50 fois plus sensible que la SPME et que la TDS est, quant à elle, 50 à 100 fois plus sensible que la SPME [52].

Tel que mentionné à la section 1.1, une méthode d'analyse utilisant des colonnes de 4 mètres et de diamètre interne de 5,3 mm remplis de Carboxen® 1000 a démontrée une capacité analytique et une sensibilité intéressantes [19]. Toutefois, cette méthode présente des inconvénients importants en regard de la disponibilité de l'appareillage et de la masse élevée d'adsorbant nécessaire à la fabrication d'une colonne de 4 mètres (environ 50 g). L'utilisation de tubes adsorbants disponibles commercialement d'une longueur de 17,8 cm et d'un diamètre interne de 4 mm nécessite l'emploi d'une fraction (environ 500 mg) de la masse d'adsorbant utilisée dans les colonnes de 4 mètres. L'utilisation de la thermodésorption dans le cadre de l'échantillonnage et de l'analyse du CF₄ et du C₂F₆ a très peu été étudiée mais semble prometteuse.

1.2.7 Analyse chromatographique

Tel que mentionné à la section 1.1, l'utilisation des tubes adsorbants lors de l'échantillonnage de composés organiques volatiles est généralement suivie d'une analyse chromatographique. Traditionnellement, les perfluorocarbones étaient séparés à l'aide de colonnes remplies de type chromatographique gaz-solide (CGS) ou gaz-liquide (CGL) [20]. Certaines études ont démontré la capacité de séparation de ces types de colonne pour des composés perfluorocarbonés C₁-C₄ [20]. Les colonnes remplies CGL, de type acrylate de 1H,7H-dodecafluoroheptyle sur un support de Chromosorb W ou de diisoctylsébacate sur gel de silice, démontrent une capacité de séparation des composés CF₄ et C₂F₆ dans un laps de temps d'environ 18 minutes. L'élution efficace de ces composés sur des colonnes CGS

faites de gel de silice ou de Porapak est d'environ 60 minutes [20]. Les durées d'analyse élevées obtenues avec ces colonnes rendent les analyses répétées fastidieuses. Toutefois, une avenue intéressante est mise en évidence pour l'analyse du CF₄ et du C₂F₆ à l'aide de matériel adsorbant solide. Le protocole de l'IAI et de la USEPA mentionne l'utilisation d'une colonne remplie d'alumine 5 Å ou d'adsorbant présentant une performance équivalente [8].

L'avancée technologique en séparation chromatographique représentée par l'introduction de colonnes capillaires, enduites d'un film de phase stationnaire liquide ou solide, a permis d'envisager la séparation des perfluorocarbones légers avec une efficacité et une résolution plus élevées. La méthode d'échantillonnage et d'analyse du CF₄ et du C₂F₆ utilisant une colonne sorbante de 4 mètres [19] démontre une capacité de séparation efficace de ces composés avec la colonne capillaire Poraplot-U, d'une longueur de 50 mètres, spécifiquement conçue par la compagnie Varian. Cette colonne, dont la phase stationnaire est du divinylbenzène/éthylène, permet l'élution de composés polaires ainsi que d'hydrocarbures légers et de gaz permanents en fournissant des temps de rétention répétables [54]. Également, la colonne GS-Gaspro (phase stationnaire à base de silice, composition non divulguée) présente d'excellents résultats lors de la séparation de composés contenant des groupements CF₃ [55]. La colonne capillaire GS-Gaspro est utilisée lors de la séparation d'hydrocarbunes légers, de gaz sulfurés et de composés halocarbonés C₁-C₂ de type fréons [54]. La présente étude porte en partie sur la comparaison de l'efficacité de ces deux colonnes lors de l'analyse chromatographique du CF₄ et du C₂F₆.

Trois types de détecteurs compatibles avec la chromatographie gazeuse sont communément utilisés pour l'analyse des perfluorocarbones. Les détecteurs les plus populaires sont le détecteur par ionisation par flamme (FID) et le détecteur par capture d'électron (ECD) [20]. Toutefois, les perfluorocarbones de petites masses moléculaires nécessitent l'emploi d'une flamme riche en hydrogène ou d'hélium métastable pour l'ionisation dans le but d'obtenir un résultat raisonnable avec le FID. En ce qui concerne la détection par ECD, bien que plus sensible que le FID, elle présente l'inconvénient de produire des résultats incohérents lors de son utilisation avec certaines colonnes sensibles à la détérioration par arrachement de la phase stationnaire. De plus, les composés les plus fluorés donnent généralement un signal très faible en FID et en ECD [37]. Les concentrations nécessaires à une détection efficace (au-dessus de 4000 parties par million, ppm) dépassent de loin les concentrations atmosphériques (dans le domaine des parties par trillion, ppt). Le détecteur par spectrométrie de masse présente la meilleure sensibilité pour l'analyse de composés perfluorocarbonés. De plus, l'utilisation du mode de suivi d'ion unique (single ion monitoring, SIM) augmente le niveau de sensibilité d'un détecteur par spectrométrie de masse. L'ion sélectionné, le CF_3^+ à 69 m/z (m/z : masse/charge), est caractéristique du CF_4 et du C_2F_6 et permettra la quantification de ces composés avec une limite de détection plus basse qu'avec les autres type de détection.

Plus spécifiquement, la spectrométrie de masse par temps de vol (TOF/MS) (Annexe 1 Figure #1) représente une technologie avantageuse avec sa sensibilité élevée et sa résolution de masse. Toutefois, avant la venue de technologies d'enregistrement et du traitement de données plus performants, ce type de détecteur a été longtemps boudé au

profit d'instruments magnétiques, d'« ion trap » et de quadrupole [56]. Le principe du TOF/MS implique que tous les ions produits à la source par impact d'électron (Annexe 1, Figure #2, a)) possèdent sensiblement la même énergie cinétique. Ces ions accélérés dans le tube de vol se séparent en fonction de leur différence de vitesse (Annexe 1, Figure #2, b), c), d) et e)). Cette vitesse est inversement proportionnelle à la racine carrée du ratio masse/charge. Les ions sont alors détectés par un détecteur de type plaque multiplicatrice d'électrons à microcanaux (Annexe 1, Figure #2, f)).

Quatre avantages importants se retrouvent dans cette technologie [56]. Premièrement, l'analyse par TOF/MS permet l'acquisition du spectre entier de masses à un taux élevé d'environ 500 spectres par seconde sans perte de qualité des données. Ensuite, le TOF/MS couplé à un chromatographe en phase gazeuse permet l'acquisition des données à un taux élevé impliquant une analyse rapide des échantillons. Troisièmement, la quantité élevée d'ions arrivant au détecteur en un court laps de temps entraîne un accroissement de la sensibilité par l'augmentation du ratio signal-au-bruit (S/N). Finalement, le logiciel de traitement de données permet la déconvolution des résultats obtenus. Un algorithme mathématique traite toutes les données et détecte tous les pics chromatographiques présents en éliminant les effets de traînée des pics ou de la co-élation de certains composés [57].

1.3 Objectifs

L'objectif principal de cette recherche est le développement d'une méthode basée sur la thermodésorption et l'analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par temps de vol (GC/MS/TOF) pour l'échantillonnage et l'analyse des émissions de CF₄ et de C₂F₆ provenant de la production primaire d'aluminium. Pour ce faire, les objectifs secondaires fixés sont :

- Développer une méthode d'analyse chromatographique permettant de séparer efficacement le CF₄ du C₂F₆;
- Déterminer les paramètres limites pour l'échantillonnage (BTV et SSV) du CF₄ et du C₂F₆ sur tubes adsorbants commerciaux;
- Optimiser les paramètres d'opération de la thermodésorption pour l'analyse du CF₄ et du C₂F₆;
- Valider la méthode d'analyse selon les critères reconnus par les organismes internationaux [58-61].

CHAPITRE 2
PUBLICATION

**An Innovative Method for Sampling and Analysis of Tetrafluoromethane and
Hexafluoroethane using Sorbent Preconcentration**

Véronique Bouchard, Josette Ross^{†,1} and Michel J. Gagnon²

¹ Arvida Research and Development Center, Rio Tinto Alcan,
Arvida, Québec, Canada
G7S 4K8

² Université du Québec à Chicoutimi, Départements des sciences fondamentales,
Chicoutimi, Québec, Canada
G7H 2B1

ABSTRACT

An analytical method for sampling and determination of tetrafluoromethane and hexafluoroethane using thermal desorption followed by gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry has been developed. Breakthrough volumes were defined for three carbon molecular sieves. Carboxen® 1000 showed best adsorption capacity for both molecules. Limits of detection were determined as 120 pptv and 260 pptv for CF₄ and C₂F₆ respectively. Method performance has been evaluated with regards to repeatability, reproducibility, trueness and uncertainty determination. The ruggedness of the method has

been characterized. This method is applicable worldwide, regardless of the type of emitter or PFC concentration.

INTRODUCTION

Light perfluorinated compounds (PFCs), like tetrafluoromethane (CF_4 , R14, perfluoromethane) and hexafluoroethane (C_2F_6 , R116, perfluoroethane), are powerful greenhouse gases without ozone depletion behaviour. The global warming potential of these two PFCs are respectively 6500 and 9200 compared to carbon dioxide (CO_2) greenhouse potential on a 100-year horizon.^{1,2,3} The total release of CF_4 and C_2F_6 are not significant compared to the CO_2 emission.^{3,4} However, their atmospheric lifetimes are 50000 and 10000 years respectively. The greenhouse effect produced by these compounds is more significant than the CO_2 greenhouse effect, which atmospheric lifetime is 50 to 200 years.^{1,2,3}

CF_4 and C_2F_6 emissions are mainly produced by aluminum and semiconductor industries. In the aluminum electrolysis process, CF_4 and C_2F_6 are emitted when specific conditions, “anode effect”, occur. In anode effect, the alumina quantity in the cell pot decreases to a concentration where the voltage is not supported by the chemical composition of the electrolytic bath. Consequently, the voltage rapidly increases. Many different scientific views are proposed to explain the formation mechanism of CF_4 and C_2F_6 . The basic mechanism, however, is that fluor of cryolith bath combines to carbon of

anode to form two by-products, CF₄ and C₂F₆, as shown in Equation (1).⁵ The same equation describes C₂F₆ mechanism with difference in stoichiometry.



Presently, CF₄ and C₂F₆ are the only two PFCs targeted by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Several methods for the measurement and analysis of PFC concentration emissions are presently used.^{3,6,7,8,9} A commonly used method is the IPCC Tier approach. The principle of this method is to estimate the PFCs emissions based on the production and operation data. Some methods were proposed to measure the real PFC emissions on field or with laboratory analysis. The lowest detection limit reached for light PFCs are obtained with Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis performed in laboratory within particular conditions. Detection limits of 0,7 ppbv for CF₄ and 1,1 ppbv for C₂F₆ were measured with a 10-meter path length gas cell.³ The disadvantage of this method is the sampling, which is done by using gas bag or canister. The lifetime of a sample is about 48 hours for a gas bag and 30 days for a canister for the majority of volatile organic compounds.¹⁰⁻¹¹ However, sampling using a canister is expensive and some exploratory experimentation will be necessary to ensure storing stability of PFC. Fast shipping and analysis is then required with gas bags, so when a plant is far from a laboratory, it is unrealistic to accomplish. In the future, a better control on the electrolysis process will decrease the anode effect frequency, resulting in less PFC emissions. Detection limit of actual monitoring methods will become inadequate for the quantities emitted.

Sorbent materials are actually used to sample and to analyze many volatile compounds.¹²⁻²¹ Samples are pumped into a glass or a stainless steel tube filled with adsorbent materials. The tube is thermo desorbed under specific conditions and the analytes are generally analyzed by chromatographic methods.

The low boiling point of tetrafluoromethane and hexafluoroethane is a criterion for sorbent selection to be used for the sample's preconcentration.²² The properties of these compounds are shown in Table 1. Volatile molecules composed of one or two carbons require the use of high specific surface area and high adsorption capacity sorbent. Carbon based molecular sieves possess the widest specific surface area and high retention capacity.^{12,22} The adsorption mechanism of carbon molecular sieves is based on non-specific interactions (Van der Waals or London force).^{22,23} With Van der Waals force, non-polar or polarizable compounds can interact with induced dipole of the adsorbent molecular surface. In addition, the microporous structure of carbon molecular sieves increases the retention capacity with regards to the overall specific surface area.²² All components of the micropore walls can interact with a molecule of CF₄ or C₂F₆.^{15,24,25}

Breakthrough volume (BTM) is an important variable for the sampling on adsorbent materials.^{12,15,22} BTM is defined as the volume of gas containing the analyte of interest which can be passed through the sorbent bed before a first detectable loss of analyte at the other extremity of the tube. For field sampling, the safe sampling volumes (SSV) are used for representative sampling and are defined as the 2/3 of BTM.

Due to low concentration of CF₄ and C₂F₆ emitted, an approach based on preconcentration technique on sorbent bed was developed. Use of thermal desorption in the context of these two light perfluorocarbon compounds is a novel approach for the characterization of fugitive and duct exhaust emissions from primary aluminum smelters. This work proposes to develop and evaluate a method based on thermal desorption to sample and to analyze CF₄ and C₂F₆ concentrations. Therefore, chromatographic and thermal desorption analyses, breakthrough volumes of potential adsorbents and validation of the method are presented.

EXPERIMENTAL

Perfluorocarbon solutions

The certified tetrafluoromethane and hexafluoroethane mixture was purchased from BOC Gases (a division of BOC Canada Limited). Solutions with different concentrations from the certified mixture were prepared by subsequent dilutions in 2-L Tedlar gas sampling bags obtained from Chromatographic Specialities Inc (Brockville, ON, Canada). Dilutions were performed with a 1000-mL ± 1 % gas tight syringe. The syringe was purchased from SGE (Victoria, Australia). The Tedlar bags and gas tight syringes were purged three times with high purity gaseous nitrogen to avoid contamination.

Sorbent tubes

Three carbon molecular sieves were used to test the preconcentration of CF₄ and C₂F₆. The properties of selected carbon molecular sieves are shown in Table 2.^{12,26} Carboxen® 1000, Carbosieve™ SIII and Carbosphere® were chosen because they show good potential for tube sampling of CF₄ and C₂F₆. These three sorbents present high specific areas. Stainless steel tubes, Carboxen® 1000 and Carbosieve™ SIII, were purchased from Supelco (Bellefonte, PA, USA). Carbosphere® was obtained from Alltech Associates Inc. (Deerfield, IL, USA). Stainless steel tubes were filled with adsorbents and unsilanized glass wool plugs maintained material into the tube. These sorbent tubes were conditioned before the first use and after each analysis. The conditioning was performed with a TC 3 conditioner coupled to AUX (Gerstel inc., Baltimore, USA) during two hours at 300°C. The tubes were stored into a special storage container purchased from Supelco.

Chromatographic and thermal desorption analysis

Two systems were used in this project. The first one was to determine the best chromatographic parameters and the breakthrough volumes of CF₄ and C₂F₆ on selected adsorbents. The second one was to develop the method of analysis by thermal desorption and its validation.

The first system was an Agilent gas chromatograph, model 6890, coupled to a mass selective detector, model 5973 (GC/MSD). This system was equipped with a manual two-position injection valve and a 250 µL gas loop (Agilent Technologies, Mississauga, ON,

Canada). A GS-Gaspro 30 m X 320 μm column was used (Chromatographic Specialities, Brockville, ON, Canada). The column was chosen for its good response with light hydrocarbons.

The second system was a gas chromatograph model 6890N, coupled to a time-of-flight mass spectrometer, model Pegasus III (GC/MS/TOF). This system was purchased from LECO inc. (Mississauga, ON, Canada). A thermal desorption system TDS 3 and a cooled injection system CIS 4 were installed on the GC/MS/TOF. Both were obtained from Gerstel inc. (Baltimore, USA). Thermal desorption of sampling tube was executed in splitless mode at an initial temperature of 30°C with a temperature gradient of 60°C/min to 250°C. The transfer line and the standby temperature were set at 250°C. Compounds were transferred into the CIS 4 at -150°C to 250°C with a temperature gradient of 12°C/s. A laboratory-made Carboxen® 1000 CIS liner was prepared. An empty straight glass liner was filled with about 15 mg of Carboxen® 1000 and maintained in place with glass wool plugs. This cryofocussing trap was operated in solvent vent mode where the valve was open permanently with a flow of 37 mL/min. The column oven was set at 30°C isothermally. The column flow was at 3,7 mL/min and pressure was set at 10 psi in constant mode. The mass spectrometer interface was set at 200°C and the ion source at 180°C. A mass range of 19-150 amu was acquired to an acquisition rate of 50 spectra/s. A solvent delay of 290 s was applied to avoid filament burning and mass detector saturation. Identification and quantitation were done by selecting 69 and 119 m/z ions, representing CF_3^+ and C_2F_5^+ fragments respectively.

Breakthrough volume determination

The breakthrough volume determination was done with a semi-indirect method. A 2,2-L plastic container was isolated and perforated to insert the thermal desorption tube . The tube was plugged with two septums. This apparatus permitted a temperature control for BTV determination at 4°C, 23 °C and 58°C. One mL of a 49 ppmv of CF₄ and 5 ppmv of C₂F₆ solution was injected into the tube filled with adsorbent. A known volume of compressed air was consecutively injected into the tube to perform the elution of the two adsorbed PFC. Eluted volumes are collected with a gas syringe and are analyzed by GC/MSD. Each temperature essay was repeated at least in triplicate.

Method validation

Method validation was achieved by the use of ISO/CEI 17025 guides and by Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry (CITAC) and National Institute of Standards and Technology (NIST) guides.²⁷⁻³⁰ Statistical data analysis was performed with Minitab 15 software (State College, PA, USA).

RESULTS AND DISCUSSION

Breakthrough volume

The elution volume obtained with experimental process explained above is directly related to the breakthrough volume. The first appreciable occurrence of a peak during chromatographic analysis is determined to be the BTV of the compound. Linear curves are constructed in plotting log BTV versus $1/T$ (in K) and are shown in the Table 3. C_2F_6 's BTV on Carboxen® 1000 and Carbosphere® are impossible to determine with this approach. These BTV values are available in reference article.²²

Carboxen® 1000 showed the highest retention for both compounds. Retention effectiveness was, first, Carboxen® 1000, followed by Carbosphere® and by Carbosieve™ SIII. Carbosieve™ SIII had the least retention capacity for both molecules. Linear regression between Log BTV and $1/T$ permitted to extrapolate the breakthrough volume at sub-ambiant and higher temperatures. The correlation r^2 above 0,9 for all linear curves indicated that extrapolations were appropriate. The breakthrough volumes of CF_4 on tested sorbents appeared to be less than the C_2F_6 BTV. The greatest volatility and tetrahedral structure of CF_4 may explain the behaviour of this compound with selected carbon molecular sieves. Van der Waals forces, more precisely the London forces involved in retention mechanism of CF_4 , are inadequate to maintain molecule adsorbed on surface or into micropore. The Van der Waals forces are in competition with the turbulence caused by

the flow of compressed air. Molecules of CF₄ are pushed out of the tube more rapidly than molecules of C₂F₆. This is explained by the fact that the linear backbone of C₂F₆ permits the alignment of the molecule with the adsorbent surface.²² The adsorption forces resulting are added to Van der Waals forces to adsorb C₂F₆ more strongly than CF₄ molecules. However, all forces are weak in comparison to hydrogen bonding or other specific forces. The best retention results of CF₄ and C₂F₆ on Carboxen® 1000 are explained by a combination of the highest specific surface area and pore volume of Carboxen® 1000. As a result, this carbon molecular sieve has more adsorption sites at the surface and into the pores than other adsorbents.

Method validation

Selectivity

Gas chromatography is a selective method for qualified and quantified fluorocarbon compounds. Extraction of characteristic ions permits a fast determination of CF₄ and C₂F₆. Chromatographic analysis in conditions described above shows excellent separation of these compounds. Air matrix of sample can interact with low concentration of compounds of interest by a saturation of the signal. Representative quantification is possible with the use of the deconvolution treatment included in the LECO Corp software (ChromaTOF) and by applying a solvent delay. No co-eluting compound and tailing appear in chromatographic separation of CF₄ and C₂F₆.

Working range

Limit of detection and limit of quantification of CF₄ and C₂F₆ were determined with replicates of very low concentration solutions. Standard deviation of the replicate responses is added to mean concentration of the replicates. Limits of detection are 120 pptv and 260 pptv for CF₄ and C₂F₆ respectively. These values are lower than other methods of analysis. Limit of quantification are 180 pptv for CF₄ and 340 pptv for C₂F₆.

Working range is defined as the range of concentration that can be adequately determined by a method of analysis. At the lower end of the working range, the limiting factors are the values of the limits of detection. At the upper end, the limit is defined as the limit of linearity. Its value is influenced by various effects depending on the instrument response system. More precisely, the linearity has to show linear relationship between the concentration of the analytes of interest and the analytical response. Linearity is acceptable if the regression correlation of concentration versus response shows a r^2 higher than 0,99 and peak shapes which follow the Gaussian law.³¹

As for the working range of CF₄, a concentration between 180 pptv and up to 5 ppmv shows good linearity confirmed by its $r^2 = 0,998$. For C₂F₆, working range is comprised between 340 pptv and 500 ppbv. All linearity tests for C₂F₆ showed correlations higher than 0,9. The responses of detector lose in efficiency for concentration upper than 5 ppmv for CF₄ and 500 ppbv for C₂F₆. This effect causes a physical limitation from

analytical apparatus for the analysis of high concentration of CF₄ and C₂F₆. Calibration range can be chosen in function of presumed concentrations from Tier estimation of emission from sampling point.

Method performance

Repeatability and intra-laboratory reproducibility was performed to estimate the precision of this analytical method. Two different concentrations were tested for each compound. Concentrations were selected into the linearity range and were prepared by dilution of certified standard. The closeness of concentration measured with the analytical method and the true value describes trueness determination. The same concentration solutions were used to determine the trueness and the uncertainty of the method. Uncertainty represents the extent of values within which the measured value is supposed to be found. Values obtained are showed in Table 4.

Repeatability and reproducibility show higher relative standard deviation at low concentrations for C₂F₆. In addition, trueness and uncertainty are higher for low concentrations of C₂F₆. The drift detector response, the automatic integration and the matrix effects may be the causes of increasing relative standard deviation. The relative bias is higher at high concentrations for CF₄. Concentration effect on the time-of-flight mass spectrometer causes increasing of the bias and uncertainty. MS/TOF is a sensitive detector and high concentrations may cause interferences and saturation of the detector.

Ruggedness

Ruggedness is defined as the capacity of a method to remain unaffected by changes in environmental and manipulation parameters. For use of thermal desorption with light PFCs, some parameters were evaluated to determine which were critical. Sampling temperature, relative humidity, leaks, storage stability, sampling volume and injection flow are considered as important parameters for this approach. Sampling temperature permits adjustment of SSV in function of the linear regression showed above. Water absorbing cartridges are used before sampling pump to prevent water adsorption into Carboxen® 1000. Fitting ties at each sampling material connection prevent leaks and ensures that sampling volumes are correct. Storage container specially designed for desorption tube permits safe storage without loss of analytes during four weeks.¹⁰ Sampling volume interaction was determined with three volumes of a solution 490 ppbv of CF₄ and 52 ppbv of C₂F₆ injected into a Carboxen® 1000 tube. Injection flow was tested with three different flows of 15 mL of 7,4 ppbv of CF₄ and 0,78 ppbv of C₂F₆. One-factor ANOVA was used to compute relations between concentration versus sampling volume and concentration versus injection flow at 95 % confidence level. For sampling volume, probability obtained is 0,044 for CF₄ and 0,004 for C₂F₆. For both molecules, sampling volume is a critical parameter. However, probability achieved for injection flow study is 0,370 and 0,635 for CF₄ and C₂F₆ respectively. Consequently, injection flow is not critical to the determination of concentration.

CONCLUSION

A new approach for the determination of CF₄ and C₂F₆ was developed. A Carboxen® 1000 CIS liner is an essential parameter for good chromatographic separation of these compounds. Use of thermal desorption in the context of low concentration emissions of these compounds enables lower detection limits and a worldwide application of this method. In addition, sampling and analysis with thermal desorption tubes are cheaper and easier to use than other technique. Further research will continue for method performance evaluation on field measurements.

ACKNOWLEDGMENTS

Research funds from Rio Tinto Alcan are widely acknowledged. Technical support and analytical apparatus were provided by Arvida Research and Development Center, Rio Tinto Alcan, Québec, Canada.

REFERENCES

- (1) Leber, B. P. J.; Tabereaux, A.T.; Marks, J.; Lamb, B., Howard, T.; Kantamaneni, R.; Gibbs, M.; Bakshi, V.; Jay, D. E. *LIGHT METALS 1998*, **1998**, 277-285.
- (2) Muller, E. A. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 8736-8741.
- (3) US EPA; IAI. **2003**, *EPA 43-R-03-006*, 41.
- (4) Chase, R.; Gibson, R.; Marks, J. *Light Metals 2005* **2005**, 279-282.
- (5) Taberaux, A. T. *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society* **1994**, *46*, 30-&.
- (6) Bouchard, G.; Kallmeyer, J.; Tabereaux, A.; Marks, J. *Light Metals 2001* **2001**, 283-288.
- (7) IPCC 2001, GPGAUM-Corr.2001.01. *National Greenhouse Gas Inventories Programme 2001*.
- (8) Penman J.; Kruger, D. a. G., I. *National Greenhouse Gas Inventories Programme 2000*.
- (9) Eggleston, H. S. B., L.; Miwa, K.; Ngara, T.; Tanabe, K. *National Greenhouse Gas Inventories Programme, IGES, Japan*. **2006**.
- (10) USEPA *SOP 11 2003*, *version 2.0*.
- (11) USEPA **1999**, *EPA/625/R-96/010b*, 86.
- (12) Dettmer, K.; Engewald, W. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2002**, *373*, 490-500.

- (13) Fernandez-Villarrenaga, V.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Prada-Rodriguez, D.; Fernandez-Fernandez, E.; Tomas, X. *Analytical Letters* **2004**, *37*, 3313-3330.
- (14) Fernandez-Villarrenaga, V.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Prada-Rodriguez, D.; Fernandez-Fernandez, E.; Tomas, X. *Science of the Total Environment* **2004**, *334-35*, 167-176.
- (15) Harper, M. *Journal of Chromatography A* **2000**, *885*, 129-151.
- (16) Kuntasal, O. O.; Karman, D.; Wang, D.; Tuncel, S. G.; Tuncel, G. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1099*, 43-54.
- (17) Massold, E.; Bahr, C.; Salthammer, T.; Brown, S. K. *Chromatographia* **2005**, *62*, 75-85.
- (18) McClenny, W. A.; Oliver, K. D.; Jacumin, H. H.; Daughtrey, E. H. *Journal of Environmental Monitoring* **2002**, *4*, 695-705.
- (19) Pankow, J. F.; Luo, W. T.; Isabelle, L. M.; Bender, D. A.; Baker, R. J. *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 5213-5221.
- (20) Woolfenden, E. *Journal of the Air & Waste Management Association* **1997**, *47*, 20-36.
- (21) Wu, C. H.; Lin, M. N.; Feng, C. T.; Yang, K. L.; Lo, Y. S.; Lo, J. G. *Journal of Chromatography A* **2003**, *996*, 225-231.
- (22) Greally, B. R.; Nickless, G.; Simmonds, P. G. *Journal of Chromatography A* **2006**, *1133*, 49-57.

- (23) Ahn, N. G.; Kang, S. W.; Min, B. H.; Suh, S. S. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2006**, *51*, 451-456.
- (24) Dubinin, M. M. *Carbon* **1989**, *27*, 457-467.
- (25) Dabrowski, A. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *93*, 135-224.
- (26) Matisova, E.; Skrabakova, S. *Journal of Chromatography A* **1995**, *707*, 145-179.
- (27) CITAC/Eurachem *CITAC/Eurachem Guide* **2002**, 57.
- (28) Ellison, S. L. R., Rosslein, M. and Williams, A. *Eurachem/CITAC Guide* **2000**, 120.
- (29) Eurachem *EURACHEM Guide* **1998**, 75.
- (30) Thompson, M., Ellison, Stephen L.R. and Wood R. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 835-855.
- (31) Ribes, A., Carrera, C., Gallego, E., Roca, X., Berenguer, M.J. and Guardino, X. *Journal of Chromatography A* **2007**, *1140*, 44-55.

Table 1. Properties of CF₄ and C₂F₆

Name (Formula)	Cas no.	M.W. (g/mol)	B.P. (°C)
Tetrafluoromethane (CF ₄)	75-73-0	88,00	-128,0
Hexafluoroethane (C ₂ F ₆)	76-16-4	138,01	-78,1

Table 2. Properties of selected carbon molecular sieves adsorbents

Adsorbent	Specific surface area (m ² .g ⁻¹)	Pore Volume ^a (mL.g ⁻¹)
Carboxen® 1000	1200	0,85
Carbosieve™ SIII	820	0,39
Carbosphere®	1000	0,54

^a Total pore volume includes micropore, mesopore and macropore volumes

Table 3. BTV values for CF₄ and C₂F₆

	CF ₄			C ₂ F ₆		
	m	b	r ²	m	b	r ²
Carboxen® 1000	729,08 ^a	-3,595	0,9821	1570,7 ^b	-4,96	0,9907
Carbosphere®	729,34	-3,723	0,9992	1155,5 ^b	-4,08	0,9552
Carbosieve™ SIII	625,95	-3,604	0,9791	1883,3	-7,08	0,9682

a: Values are shown in $y = mx + b$ format ($\log \text{BTV} = x/T + b$). BTV values are expressed in mL by mg of adsorbent material (mL/mg). b: Data come from Greally and Al., 2006.²²

Table 4. Method performance results

	CF₄		C₂F₆	
	7,4 ppbv	980 ppbv	0,78 ppbv	104 ppbv
Repeatability				
RSD (%) ^a	2,2	2	9,2	3
r (ppbv) ^b	0,5	53	0,20	9
Reproducibility				
RSD (%)	4,9	2	13	4
R (ppbv) ^b	1,2	71	0,33	14
Trueness				
Relative bias (%)	1,7	14	15	2
Uncertainty				
INC ₉₅ (ppbv) ^c	0,9	190	0,35	12

^a RSD is the relative standard deviation; ^b r and R are the repeatability and the reproducibility limits at a confidence level of 95 % ($r = t_{95} X 2^{1/2} \sigma_r$ et $R = t_{95} X 2^{1/2} \sigma_R$, where σ_r and σ_R are repeatability and reproducibility standard deviations); ^c Estimated uncertainty at a confidence level of 95 %.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Développement d'une méthode d'analyse du CF₄ et du C₂F₆ par GC/MSD

L'optimisation des paramètres chromatographiques a été effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse 6890, couplé à un détecteur par spectrométrie de masse 5973, équipé d'une valve manuelle d'injection 2 positions et d'une boucle de d'injection d'un volume gazeux de 250 µl. Un GC/MSD muni d'un quadrupole est utilisé dans le cadre du développement d'une méthode d'analyse et de la détermination des paramètres limites pour l'échantillonnage du CF₄ et du C₂F₆ en raison du fait qu'aucun effet dû à la thermodésorption n'était souhaité. Ainsi, deux appareils chromatographiques distincts ont été utilisés dans le cadre de cette étude : un GC/MSD couplé à un spectromètre de masse quadrupolaire et un GC/MS/TOF muni d'un thermodésorbeur. Le choix de la phase stationnaire, la température de la colonne capillaire, le débit de gaz porteur ainsi que la quantité injectée ont été sélectionnés en considérant leur importance dans ce contexte d'étude analytique.

Deux colonnes capillaires ont été sélectionnées en fonction de leur capacité de séparation. Une colonne CP-Poraplot-U de 52,5 m X 0,32 mm, ayant un film de phase stationnaire de divinylbenzène/éthylène d'épaisseur de 10 µm, a été choisie. La deuxième colonne capillaire testée est une GS-Gaspro de 30 m X 0,32 mm dont la phase stationnaire est à base de silice.

La séparation chromatographique du CF₄ et du C₂F₆ est influencée principalement par la volatilité des molécules et des interactions avec la phase stationnaire de la colonne capillaire. Les interactions entre les molécules échantillonnées et la phase stationnaire se

traduisent en une rétention des molécules. La séparation des composés advient lorsque de multiples événements de rétention et de désorption se produisent lors de mouvement des molécules le long de la colonne capillaire. Des essais préliminaires ont démontré que la séparation isotherme des composés est efficace. Un gradient de température permet aussi d'obtenir des résultats similaires. Il est cependant plus aisé de contrôler les autres paramètres chromatographiques sous des conditions isothermes. Les essais de températures ont été réalisés entre 30 et 55 °C. Les résultats des essais apparaissent aux tableaux 4 et 5. Les chromatogrammes obtenus sont montrés à l'annexe 2. Les chromatogrammes ont été traités systématiquement à l'aide d'un intégrateur de pics automatique.

Tableau 4 : Résultats obtenus avec la colonne CP-Poraplot-U

T° (°C)	Temps rétention air (min)	Temps rétention CF ₄ (min)	Temps rétention C ₂ F ₆ (min)	k' CF ₄	k' C ₂ F ₆	α	Résolution air-CF ₄	Résolution CF ₄ -C ₂ F ₆
30	2,381	2,672	3,354	0,122	0,409	3,342	2,614	3,587
35	2,416	2,684	3,298	0,111	0,365	3,297	2,464	3,131
40	2,442	2,683	3,253	0,099	0,332	3,367	2,340	3,248
45	2,468	2,699	3,216	0,094	0,303	3,241	2,386	2,998
50	2,494	2,719	3,186	0,090	0,277	3,074	2,381	2,949
55	2,520	2,740	3,152	0,087	0,250	2,874	2,353	2,829

Tableau 5 : Résultats obtenus avec la colonne GS-Gaspro

T° (°C)	Temps rétention air (min)	Temps rétention CF ₄ (min)	Temps rétention C ₂ F ₆ (min)	k' CF ₄	k' C ₂ F ₆	α	Résolution air-CF ₄	Résolution CF ₄ -C ₂ F ₆
30	0,805	0,932	1,584	0,157	0,967	6,148	1,731	8,486
35	0,814	0,941	1,484	0,157	0,824	5,254	1,906	7,551
40	0,820	0,946	1,401	0,153	0,707	4,618	2,027	6,599
45	0,829	0,952	1,339	0,148	0,615	4,146	2,000	6,294
50	0,837	0,960	1,287	0,146	0,537	3,673	2,103	5,365
55	0,852	0,967	1,241	0,135	0,456	3,394	2,060	4,632

L'analyse des chromatogrammes révèlent la présence de trois pics lors de l'analyse en SIM (single ion monitoring) des ions 69 et 119 m/z. Le premier pic correspond à la matrice d'air des solutions de perfluorocarbones. L'air n'étant pas ou très peu retenu par les colonnes capillaires CP-Poraplot-U et GS-Gaspro, il représente le volume mort du système. La raison de la présence du pic de l'air lors de l'extraction de l'ion 69 demeure inconnue. Aucun composant majeur de l'air ne présente de pic 69 m/z. Les deuxième et troisième pics correspondent au CF₄ et au C₂F₆ respectivement.

Une comparaison des capacités de séparation pour les deux composés visés a été établie en fonction des paramètres chromatographiques obtenues. Trois facteurs importants ont été vérifiés : la résolution, le facteur de capacité k' et le facteur de sélectivité α. La résolution *R* (équation (10)) se définit comme étant la mesure du degré de séparation de deux pics [62] :

$$R = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{w_A + W_B} \quad (10)$$

où (t_R)_A et (t_R)_B sont les temps de rétention des composés A et B et

W_A et W_B correspondent à la largeur des pics à la base en valeur temporelle.

Le facteur de capacité k' (équation (11)) représente le rapport de distribution de masse entre la phase gazeuse et la phase stationnaire [41,56] :

$$k' = \frac{(t_R - t_M)}{t_M} \quad (11)$$

où t_R et t_M sont les temps de rétention associés au composé et au temps mort respectivement.

Le facteur de sélectivité α (équation (12)) correspond aux vitesses de progression différentielles des composés [62] :

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} \quad (12)$$

Les valeurs du facteur de capacité k' des colonnes versus les composés d'intérêt ont une tendance croissante lors de l'abaissement de la température. Cette observation indique que la précision dans la détermination du temps de rétention des composés augmente avec la diminution de la température. Les résultats obtenus pour les deux colonnes testées montrent que les valeurs de k' pour la colonne GS-Gaspro sont légèrement supérieurs à celles de la colonne CP-Poraplot-U en ce qui concerne le C_2F_6 . Toutefois, les résultats concernant le CF_4 montrent peu de différences entre les colonnes capillaires.

La comparaison des facteurs de sélectivité α présente le même comportement en fonction des molécules CF_4 et C_2F_6 . Le facteur de sélectivité de la colonne GS-Gaspro montre une franche augmentation lors de l'abaissement de la température.

La résolution du front de solvant et du pic du CF_4 est supérieure à « 1 » (résolution minimale requise pour l'analyse quantitative, [63]) pour les deux colonnes bien qu'il y ait

un rapprochement de ces deux pics avec la diminution de température pour la colonne GS-Gaspro. Ceci est dû à la forme du pic de l'air qui s'élargit avec l'augmentation de la température. La distance entre les sommets des pics s'accroît et crée une fausse augmentation de la résolution. La résolution entre les pics du CF₄ et du C₂F₆ diminue avec une augmentation de la température pour les deux colonnes.

L'abaissement de la température d'élution présente une meilleure séparation des composés à 30 °C qu'à 50 °C. La vitesse quadratique de l'azote ainsi que le libre parcours moyen des molécules d'azote sont plus élevés à haute température. Ainsi, la fréquence de collision est légèrement plus élevée à 30°C en raison du fait que la vitesse des molécules est plus faible et que les molécules parcourent une distance plus petite entre deux collisions [64]. La fréquence de collision à 30 °C démontre un plus grand nombre d'interactions possibles des molécules éluées avec la phase stationnaire (tableau 6).

Tableau 6 : Description physique du gaz selon la théorie cinétique des gaz

	30 °C	50 °C
Vitesse quadratique (m.s ⁻¹)	520	537
Libre parcours moyen à 10 psi (m.collision ⁻¹)	9,88 x 10 ⁻⁸	1,05 x 10 ⁻⁷
Fréquence de collision (collision.s ⁻¹)	5,26 x 10 ⁹	5,11 x 10 ⁹

L'analyse des chromatogrammes (Annexe 2) met en évidence certaines considérations importantes dans le choix de la colonne capillaire à utiliser. En ce qui concerne la colonne CP-Poraplot-U, les pics du front de solvant et du CF₄ présentent un recouvrement important à toutes les températures. Néanmoins, l'abaissement de

température permet une meilleure séparation de ces deux pics. La possibilité de diminuer la température du four sous 30°C aurait permis d'obtenir une séparation probablement plus nette. Toutefois, le chromatographe en phase gazeuse utilisé n'étant pas équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide, des températures d'élution inférieures à 30 °C n'ont pu être testées. Le pic du C₂F₆ montre un écrasement de pic et une traînée importante du composé. Ce phénomène est dû principalement à une interaction trop élevée avec la phase stationnaire de la colonne capillaire, ceci constituant un argument défavorable dans le choix de cette colonne capillaire.

Les chromatogrammes obtenus avec la colonne GS-Gaspro présentent des caractéristiques différentes de ceux obtenus avec la colonne CP-Poraplot-U (Annexe 2). Le pic du C₂F₆ montre une forme gaussienne plus marquée à basse température. Les pics du CF₄ et du C₂F₆ présentent un aplatissement du sommet du pic à toutes les températures. Cette caractéristique s'explique par une saturation de la colonne. De plus, la forme du pic de l'air, démontre lui aussi qu'une surcharge physique est probable dans la colonne. Cette caractéristique sera discutée avec le volume d'injection.

La forme des pics du CF₄ et du C₂F₆ subit un élargissement lors de l'abaissement de la température d'élution. Ce phénomène peut s'expliquer par la théorie des plateaux [36,62,63]. La température est directement proportionnelle au débit du gaz vecteur. En effet, la viscosité des gaz augmente avec la température entraînant une diminution du débit du gaz. Ce dernier est lié directement à la vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur u . L'équation de Van Deemter (équation (13)) relie la vitesse linéaire moyenne à la hauteur

d'un plateau théorique H . Cette dernière est liée à la diffusion longitudinale (B/u) et à la résistance au transfert de matière (Cu) qui causent l'élargissement des pics.

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (13)$$

Les hauteurs de plateaux théoriques ont été estimées pour le CF_4 et le C_2F_6 à 30 °C et 50 °C (tableau 7) à partir des formules suivantes :

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (14)$$

$$H = \frac{L}{N} \quad (15)$$

où N correspond au nombre de plateaux théoriques,

L est la longueur de la colonne capillaire,

T_R est le temps de rétention du composé et

W la largeur du pic chromatographique à sa base.

Tableau 7 : Plateaux théoriques des colonnes capillaires CP-Poraplot-U et GS-Gaspro

Température (°C)	$H \text{ CF}_4$	$H \text{ C}_2\text{F}_6$
CP-Poraplot-U		
30	0,781	1,832
50	0,378	1,627
GS-Gaspro		
30	1,760	1,237
50	0,591	1,155

La durée d'analyse est une préoccupation importante lors du développement d'une méthode d'analyse. L'analyse chromatographique utilisant la colonne capillaire CP-Poraplot-U est d'une durée moyenne de 4 minutes 30 secondes. L'élution des composés

avec la GS-Gaspro dure 1 minute 50 secondes en moyenne. Le gain de temps d'analyse obtenu avec la GS-Gaspro permet d'effectuer un plus grand nombre d'injections dans une durée rapprochée, ce qui limite les effets dus à la diminution du signal du détecteur en fonction du temps.

Les effets de la pression en tête de colonne sont mis en évidence lors de l'analyse des paramètres k' , α et résolution. Les valeurs apparaissent au tableau 8. Les temps d'analyse augmentent lors de l'abaissement de la pression. Toutefois, les paramètres k' , α et R varient peu en fonction de la pression. Une pression de colonne plus élevée permet une élution plus rapide. Cependant, la longévité de la colonne s'en trouve diminuer puisque la phase stationnaire subit plus de détérioration à une haute pression.

Tableau 8 : Effets de la pression (P)

P (psi)	Temps rétenzione air (min)	Temps rétenzione CF_4 (min)	Temps rétenzione C_2F_6 (min)	k' CF_4	k' C_2F_6	α	Résolution air- CF_4	Résolution $CF_4-C_2F_6$
10	0,800	0,930	1,587	0,163	0,984	6,073	1,756	8,532
15	0,670	0,771	1,317	0,151	0,965	6,409	1,722	9,249
20	0,570	0,652	1,121	0,144	0,966	6,696	1,736	10,436

Le volume d'injection a été ciblé comme étant un paramètre important à contrôler. Comme mentionné précédemment, la forme des pics obtenue avec la colonne capillaire GS-Gaspro démontre une saturation probable du détecteur et de la colonne. Ce phénomène peut être corrigé en diminuant le volume d'échantillon injecté dans le système. L'appareillage étant utilisé selon plusieurs protocoles différents et ne pouvant être modifié quant à sa configuration sans nuire aux autres expérimentations, des volumes de boucle de chargement

différents de 250 µl n'ont pu être testés. La boucle de la valve d'injection de gaz était d'un volume de 250 µl. Un volume de 50 µl est conseillé dans le protocole de mesure du CF₄ et du C₂F₆ de l'USEPA et de l'IAI [8]. Un essai approximatif d'un volume de 25 µl montre une forme gaussienne du pic du CF₄ et du C₂F₆ ainsi que la disparition de l'aplatissement du sommet du pic. Également, le pic du front de solvant s'en trouve presque complètement résolu et séparé du pic du CF₄. Cependant, des essais plus approfondis devront être effectués. Les chromatogrammes sont présentés à l'annexe 2.

Finalement, il n'y a aucun avantage supplémentaire à travailler en mode de débit constant du gaz vecteur puisqu'en température isotherme, il n'y aura pas de variation de pression ou de débit en fonction de la température. De plus, le mode scan des masses a pour conséquence une perte considérable de sensibilité du détecteur versus les ions 69 et 119 m/z puisque les pics sont totalement recouverts par le pic de l'air, ce qui confirme d'ailleurs que l'apport en gaz dans la colonne et dans le détecteur est élevé et constitue un élément non négligeable dans l'atteinte d'une meilleure résolution.

Considérant toutes les informations recueillies au cours de cette étape expérimentale, la colonne GS-Gaspro présente un meilleur potentiel d'utilisation lors de l'élution des composés CF₄ et C₂F₆. Les conditions expérimentales trouvées sont donc :

- Colonne capillaire GS-Gaspro, 30 m X 0,32 mm
- Température : 30 °C, en isotherme
- Gaz vecteur : Hélium, 10 psi, débit : 3,7 ml/min
- Mode d'acquisition : SIM
- Ions cibles : 69 et 119 m/z

3.2 Détermination des paramètres limites pour l'échantillonnage du CF₄ et du C₂F₆ sur tubes sorbants commerciaux

La détermination du volume de dépassement s'est effectuée en évaluant le volume correspondant à la première perte d'analytes visible détectable dans une seringue installée à la sortie d'un tube adsorbant. L'analyse dans la seringue étant ensuite effectuée à l'aide du GC/MSD 6890 couplé à un spectromètre de masse à quadrupole 5973. Le Carboxen® 1000, le Carbosphere® et le Carbosieve™ SIII ont été sélectionnés pour leur capacité élevée de rétention de molécules légères. Les essais de détermination de BTV ont été menés à l'aide d'un système conçu en laboratoire spécifiquement pour ces essais (figure 6). Un contenant rectangulaire en plastique de 1,2 L a été isolé et troué de chaque coté, permettant ainsi l'insertion d'un tube à thermodésorption en acier inoxydable ou en verre d'un diamètre de 6 mm. Ce contenant permet de faire varier la température interne des tubes remplis d'adsorbant par l'utilisation d'eau froide ou d'eau chaude. Les essais ont été exécutés aux températures de 1, 23 et 58 °C. Une solution d'un volume de 1 ml de 49 ppmv de CF₄ et 5 ppmv C₂F₆ a été injectée par une des deux extrémités, lesquelles étaient hermétiquement fermées par des septums en caoutchouc. Une deuxième seringue était installée à l'autre extrémité du tube, celle-ci correspondant à la sortie du tube. Les seringues employées étaient spécifiquement conçues pour les gaz. L'élution des composés au travers du tube a été réalisée par plusieurs injections consécutives d'air provenant d'un cylindre à haut degré de pureté. L'éluant recueilli dans la seconde seringue de gaz a été analysé par GC/MSD.

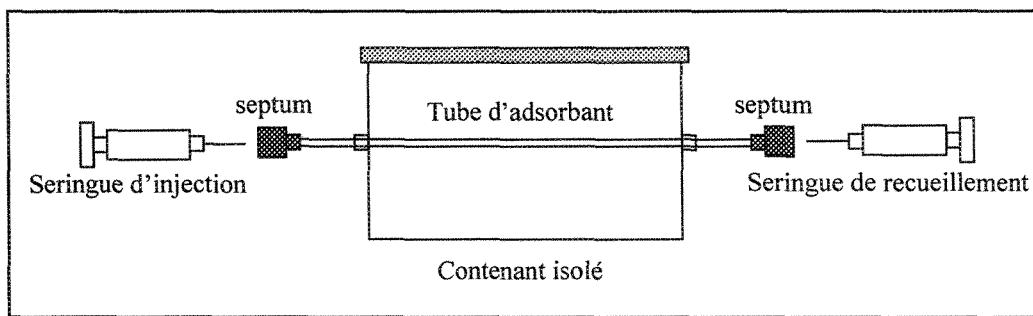


Figure 6: Schéma du système laboratoire utilisé pour les tests de détermination des BTV (vue d'un côté le plus court du contenant).

Les valeurs de volume de dépassement obtenues sont présentées au tableau 9 et aux figures 7 et 8. Les résultats apparaissent sous la forme $\log BTV = a/T + b$. Les valeurs de BTV sont exprimées en ml/mg d'adsorbant. Les régressions linéaires de $\log BTV$ versus l'inverse de la température permettent d'extrapoler les volumes de dépassement à des températures inférieures et supérieures à celles observées. Le coefficient de corrélation (r^2) est supérieur à 0,9000 pour toutes les courbes. Cela indique que les extrapolations sont permises selon un degré de confiance acceptable.

Tableau 9 : Valeurs de BTV

	CF ₄			C ₂ F ₆		
	a	b	r ²	a	b	r ²
Carboxen® 1000	729,08	-3,595	0,9821	1570,7 ^a	-4,96	0,9907
Carbosphere®	729,34	-3,723	0,9992	1155,5 ^a	-4,08	0,9552
Carbosieve™ SIII	625,95	-3,604	0,9791	1883,3	-7,08	0,9682

a : Tiré de Greally et Al [37].

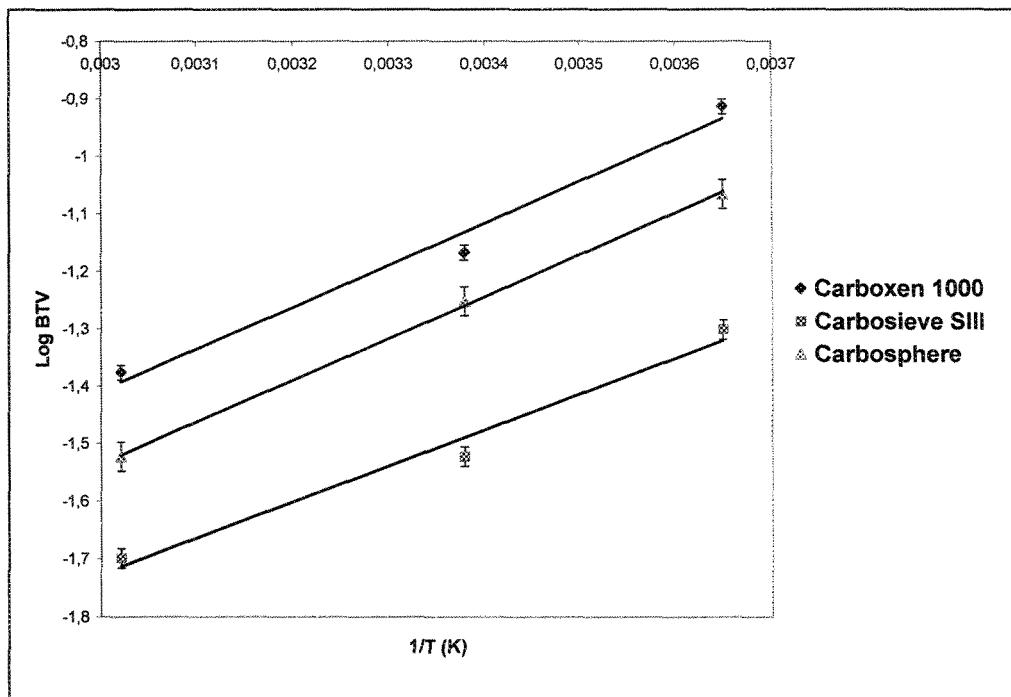


Figure 7 : Courbes de régression log BTV vs 1/T pour le CF_4

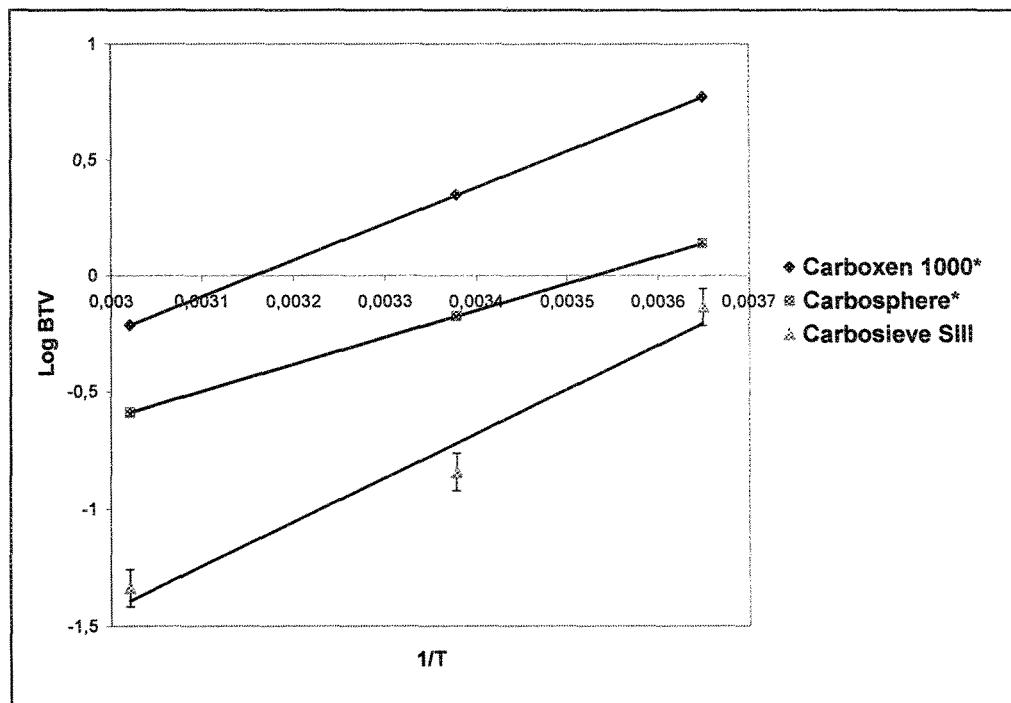


Figure 8 : Courbes de régression log BTV vs 1/T pour le C_2F_6 . * Tiré de Greally et Al. [37].

Les tamis moléculaires carbonés testés sont présentés selon l'ordre de capacité de rétention des molécules, laquelle est relative au volume de percée, soit le BTV. Le Carboxen® 1000 montre une capacité de rétention plus élevée pour les deux molécules, tandis que le Carbosieve™ SIII montre la plus faible capacité de rétention. Les résultats obtenus sont cohérents avec les caractéristiques présentées au tableau 3. Le Carboxen® 1000 possède la surface spécifique la plus élevée à $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et le volume de pore le plus élevé. Ces deux caractéristiques étant directement liées à la capacité de rétention des molécules, les résultats corroborent l'hypothèse initiale que le Carboxen® 1000 est l'adsorbant le plus efficace pour la rétention du CF₄ et du C₂F₆. De fait, la capacité de rétention obtenue du Carbosieve™ SIII s'explique par le fait que sa surface spécifique et son volume de pore sont inférieurs à ceux du Carboxen® 1000 et du Carbosphere®.

Les volumes de dépassement du CF₄ apparaissent comme étant plus petits que ceux du C₂F₆. La volatilité élevée, la structure tétraédrique et la symétrie du CF₄ permettent d'expliquer ce comportement. Les forces de Van der Waals impliquées dans la rétention du CF₄ sont faibles et ne favorisent pas une adsorption de moyenne à forte sur la surface de l'adsorbant ou à l'intérieur des micropores. En effet, les forces de Van der Waals entrent en compétition avec les forces de turbulence et de mouvement initiées par le débit d'air utilisé comme éluant. Les molécules de CF₄, plus volatiles, sont délogées de leurs sites d'adsorption et propulsées à travers l'adsorbant plus facilement que les molécules de C₂F₆. De plus, la structure linéaire du C₂F₆ présente un encombrement stérique qui encourage la rétention sous forme d'alignement à la surface de l'adsorbant. Cette force d'alignement s'additionne avec les forces de Van der Waals permettant une rétention plus forte des

molécules de C₂F₆ [37]. La structure tétraédrique du CF₄ n'initie aucune force supplémentaire, ce qui ajoute à la difficulté de retenir ce dernier dans un adsorbant.

Le C₂F₆ est libéré plus facilement du Carbosieve™ SIII que les deux autres adsorbants. En effet, des pics correspondants au C₂F₆ apparaissent rapidement lors de l'élution des composés au travers d'un tube rempli de Carbosieve™ SIII. Aucun pic de C₂F₆ n'apparaît lors de l'élution à l'aide de Carboxen® 1000 et de Carbosphere®. Les chromatogrammes correspondants sont montrés à l'annexe 3.

Un test d'adsorption passive a été également effectué pour évaluer les phénomènes cinétiques d'adsorption se produisant à un débit de gaz nul. Pour ce faire, 500 mg d'adsorbant conditionné a été versé à l'intérieur d'un sac de gaz Tedlar® de 2L. Un litre d'une solution de 730 ppbv de CF₄ et 78 ppbv de C₂F₆ a été ajouté. Les essais ont été réalisés en triplicatas. Un sac contenant seulement la solution a également été analysé et il constitue le témoin. Les sacs sont bouchés hermétiquement et entreposés à la température ambiante. Une ponction est effectuée et analysée chaque jour à l'aide du GC/MSD muni de la colonne CP-Poraplot-U et de la valve à injection. Les résultats sont montrés aux figures 9 et 10. Les valeurs obtenues (aire des pics) sont corrigées en fonction de la réponse d'une injection d'une solution de 730 ppbv de CF₄ et 78 ppbv de C₂F₆ servant d'échalon externe, permettant ainsi le suivi de la perte de réponse du détecteur en fonction du temps.

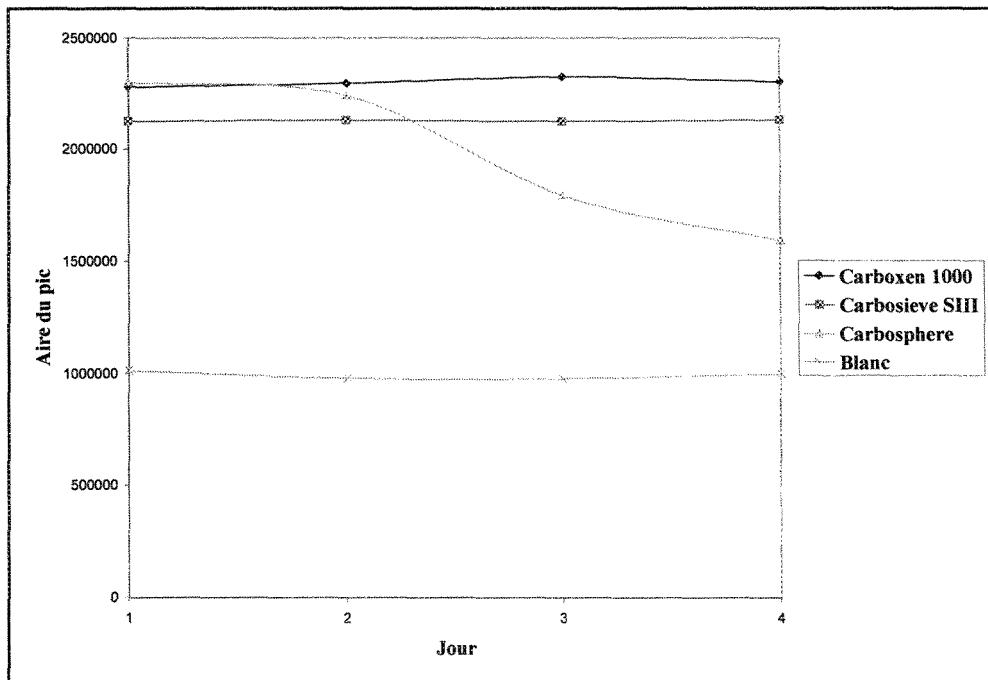


Figure 9 : Résultats obtenus du test d'adsorption passive pour le CF_4

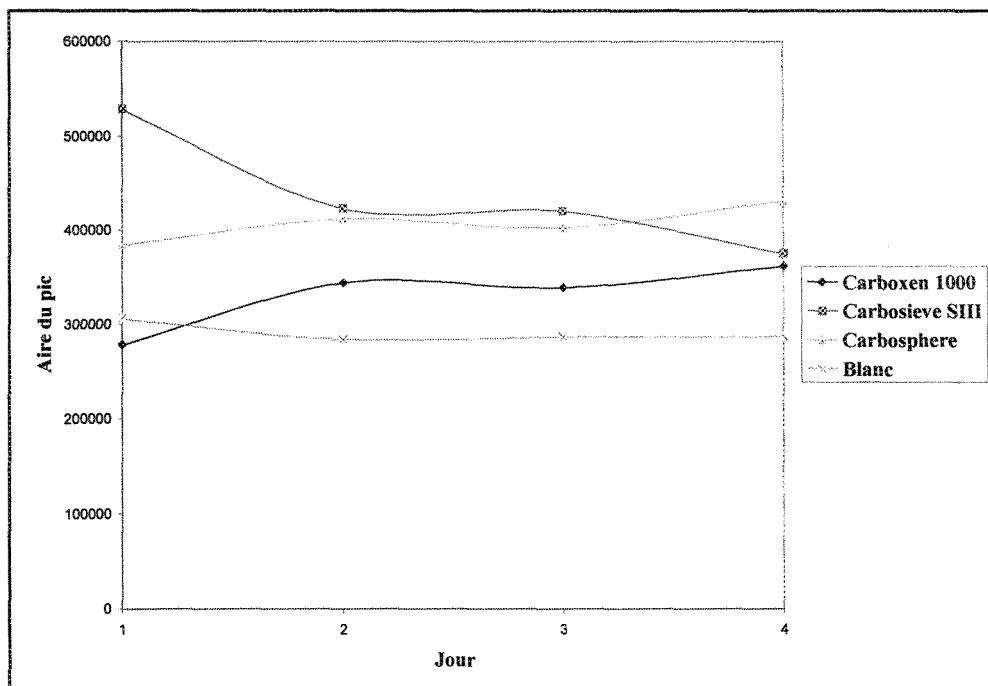


Figure 10 : Résultats obtenus du test d'adsorption passive pour le C_2F_6

Les résultats obtenus pour le CF₄ montrent bien qu'il n'y a aucune variation de la concentration de la solution en fonction du temps démontrant ainsi aucune adsorption du CF₄ à la surface des particules d'adsorbant. La courbe du Carbosphere® semble suggérer une perte d'analyte dans la solution. Toutefois, la perte semble être due uniquement à une fuite du sac Tedlar puisque le volume de la solution a grandement diminué pendant la durée du test. En ce qui concerne le C₂F₆, les courbes indiquent une instabilité élevée de la réponse du détecteur. La traînée importante du pic influence l'intégration du pic initiant par le fait même une instabilité dans la caractérisation des pics. Cependant, la tendance générale des courbes suggère qu'aucune adsorption du C₂F₆ avec la surface des adsorbants ne s'est produite.

Ces observations évoquent le rôle important du mouvement des molécules à travers le lit d'adsorbant dans l'adsorption de molécules stables à l'instar du CF₄ et du C₂F₆. Ainsi, le débit de gaz joue un rôle crucial, de même que la pression puisque le débit est lié à la pression du gaz. Le libre parcours moyen λ des molécules de gaz est relié à la pression P par l'équation (16). Lorsque la pression augmente, le libre parcours moyen diminue proportionnellement. La fréquence de collisions Z augmente puisque le libre parcours moyen est inversement proportionnel à la fréquence de collisions. De plus, le coefficient de diffusion D diminue lorsque le λ diminue. Ce dernier phénomène entraîne une augmentation de la probabilité de collisions des molécules au voisinage de l'adsorbant [37,64]. En conclusion, en absence de débit de gaz, le phénomène d'adsorption des molécules à la surface du matériel adsorbant est pratiquement nul.

$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2} \sigma P} \quad (16)$$

3.3 Optimisation des paramètres d'opération de la thermodésorption et de la cryoconcentration pour l'analyse du CF₄ et du C₂F₆

L'optimisation des paramètres d'opération de la thermodésorption et de la cryoconcentration a été effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de modèle 6890N couplé à un spectromètre de masse par temps de vol de type Pegasus® III (GC/MS/TOF). Cet appareil est également muni d'un système de thermodésoption (TDS 3) jumelé à un système d'injection cryogénique (CIS 4). Les paramètres d'opération du système de thermodésorption et du système d'injection cryogénique ont été variés indépendamment pour déterminer l'influence de chaque paramètre sur la réponse. Les variations suivantes ont été testées.

- Essais pour optimiser les paramètres de fonctionnement du TDS:
 - Températures initiales (-50, -20, 0, 30, 50°C) et finales (100, 150, 200, 250, 275, 300, 350 °C);
 - Gradient de température (10, 30, 60 °C/min);
 - Temps de résidence;
 - Température de la ligne de transfert (200, 250, 300, 350 °C)
 - Mode d'injection (« sans division » (« splitless »), « avec division » (« split »))

- Essais pour optimiser les paramètres de fonctionnement du CIS:
 - Températures initiales (-150, -130, -50, 50 °C) et finales (100, 150, 200, 250, 275, 300, 350 °C);
 - Gradient de température (1, 6, 12 °C/s);
 - Type de sorbant (insert d'injection (« liner) de verre, insert d'injection de Carboxen® 1000)
 - Mode d'injection (« sans division », « avec division » (10:1, 50:1, 100:1, 200:1) et « ventilation du solvant » (« solvent vent »)).

De plus, certains paramètres liés à la spectrométrie de masse ont été ajustés pour permettre une meilleure séparation. Un délai de solvant ainsi que des variations de température de la source d'ions et de la ligne de transfert chromatographie gazeux-spectromètre de masse (GC-MS) ont été testés.

Le premier paramètre critique testé est la composition de l'insert d'injection du CIS. Un insert d'injection droit en verre a été installé dans le CIS. Les premiers tests ont été effectués en utilisant des paramètres chromatographiques semblables à ceux développés avec le GC/MSD. Le chromatogramme obtenu montre une ressemblance évidente avec les chromatogrammes réalisés à l'aide de la colonne CP-Poraplot-U à 50 °C (Annexe 4). En faisant varier certains paramètres du TDS et du CIS, les deux molécules se trouvent à être séparées mais le pic du CF₄ présente une importante traînée et quelques pics résiduels comportant l'ion 69 m/z apparaissent entre 420 et 450 secondes (Annexe 4).

Un deuxième insert d'injection a été testé. Cet insert d'injection a été préparé à partir d'environ 15 mg de Carboxen® 1000, insérés à l'intérieur d'un insert d'injection droit en verre et maintenu en place par de la laine de verre. Les paramètres chromatographiques utilisés pour les premiers tests avec l'insert d'injection en verre présentent des résultats similaires lors de l'utilisation de l'insert d'injection de Carboxen® 1000. La variation de certains paramètres du TDS et du CIS a montré des résultats concluants. Les composés sont séparés efficacement et ne présentent aucune traînée ni aucun pic supplémentaire (voir annexes 4). Les tubes de Carboxen® 1000, de Carbosphere® et de Carbosieve™ SIII ont été testés en utilisant les paramètres trouvés et produisent des résultats équivalents.

La température initiale du TDS est optimale à 30 °C, bien que la température puisse être réglée jusqu'à -50 °C. Une température avoisinant la température ambiante est adéquate pour l'initiation de la désorption du tube. Le réglage de la température initiale du TDS à des températures subambiantes conduit à une consommation plus importante d'azote liquide. Les temps de résidence n'ont pour effet que de prolonger la durée d'analyse. Des températures finales du TDS ainsi que du CIS plus élevées ou plus basses n'apportent aucun avantage supplémentaire à l'analyse. La température initiale du CIS doit se trouver entre -150 et -130 °C puisque le point d'ébullition du CF₄ est de -128 °C. Et même à ces basses températures, il est nécessaire de disposer d'un insert de Carboxen® 1000. La cryoconcentration est basée sur le principe que les composés changent de phase à l'intérieur de l'insert d'injection du CIS pendant la désorption du tube. Les composés gazeux deviennent liquides et sont maintenus dans l'insert d'injection jusqu'à ce que l'injection se produise. Le CIS étant refroidit à l'aide d'azote liquide, la température initiale du CIS est

difficilement maintenue à la valeur de réglage. De ce fait, la température initiale du CIS a été optimisée à -150 °C en raison du risque associé aux pertes de composés se produisent entre le CIS et le GC.

Un délai de solvant de 290 secondes est appliqué pour diminuer les risques de saturation et d'usure précipitée du détecteur ainsi que de combustion hâtive des filaments de la source d'ions. Les composés perfluorés ciblés éluent quelques secondes après la matrice d'air. Cette dernière apparaît sous la forme d'un pic non-gaussien au sommet plat d'une durée pouvant aller jusqu'à 250 secondes (Annexe 4).

Les paramètres optimaux d'analyse par TDS/CIS couplés à un GC/MS/TOF trouvés sont :

- TDS:

- Température initiale : 30°C
- Gradient de température : 60 °C/min
- Température finale: 250 °C
- Mode d'injection « sans division »
- Température de la ligne de transfert TDS/CIS: 250°C

- CIS:

- Température initiale : -150°C
- Gradient de température : 12 °C/s
- Température finale: 250 °C
- Mode d'injection : « Solvent vent »
- Insert d'injection du CIS de Carboxen® 1000

- GC:
 - GS-Gaspro, 30 m X 0,32 mm
 - Température du four: 30 °C (isotherme)
 - Gaz vecteur: Hélium, 10 psi
 - Délai de solvant: 290 s
- MS :
 - Masse : 19-150 uma
 - Vitesse d'acquisition : 50 spectres/s
 - Température de la source d'ions : 180 °C
 - Température de la ligne de transfert MS : 200 °C

3.4 Validation de la méthode

3.4.1 Spécificité :

L'analyse du CF₄ et du C₂F₆ par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par temps de vol (GC/MS/TOF) permet de quantifier ces deux analytes dans l'air. En effet, l'extraction des ions 69 m/z et 119 m/z du chromatogramme des ions totaux (en anglais «Total Ions Chromatogram») permet d'isoler ces deux perfluorocarbones. L'ion 69 m/z étant caractéristique du fragment CF₃⁺, les pics correspondant à cet ion indiquent la présence de composés fluorocarbonés dans l'échantillon. L'ion 119 m/z étant caractéristique du fragment C₂F₅⁺ met en évidence la présence du C₂F₆ dans l'échantillon. Les courts temps de rétention obtenus lors des

analyses démontrent la volatilité élevée de ces composés fluorocarbonés. Le degré de volatilité étant directement proportionnel à la masse de la molécule, il paraît évident que les molécules fluorocarbonés présentes sont des molécules de petites masses. L'utilisation d'une solution standard de 980 ppmv de CF₄ et de 104 ppmv de C₂F₆ pour la préparation des solutions analytiques utilisées certifie que les chromatogrammes extraits avec l'ion 69 m/z et l'ion 119 m/z représentent ces deux molécules.

Le CF₄ et le C₂F₆ éluent quelques secondes après l'air. L'air constitue la matrice des échantillons. Un effet de matrice est visible lors de l'analyse par GC/MSD. Cependant, cette caractéristique devient négligeable lors de l'analyse par GC/MS/TOF. La déconvolution effectuée par le logiciel ChromaTOF™ sur les données des chromatogrammes obtenues permet de quantifier les composés co-élusés. Le spectre de masse relié à chaque pic chromatographique permet d'identifier les composés élus grâce à l'identification des fragments caractéristiques. Toutefois, l'analyse d'échantillon de faibles concentrations demeure sensible dans la mesure où les autres constituants de l'échantillon, de concentrations élevées, peuvent jouer un effet d'écran sur le détecteur, résultant en une perte de sensibilité des composés en trace.

Le Carboxen® 1000 est un tamis moléculaire carboné possédant une capacité d'adsorption très élevée. Le principe découlant de la force d'un adsorbant sur le phénomène d'adsorption détermine que les molécules sont captées et retenues selon leur volatilité et leur stabilité. Le Carboxen® 1000 est reconnu pour retenir les composés allant jusqu'à un ou deux carbones [17]. Cependant, la présence d'autres composés plus lourds ou plus

réactifs dans l'air lors de l'échantillonnage peut nuire à une captation représentative des deux perfluorocarbones.

Certains composés émis lors du processus de fabrication de l'aluminium peuvent agir comme interférences. Celles-ci peuvent nuire lors de l'échantillonnage. Les composés peuvent aussi réagir avec l'adsorbant et former des artefacts ou s'adsorber et ainsi diminuer le nombre de sites d'adsorption disponibles.

3.4.2 Limites de détection et de quantification :

Les limites de détection et de quantification ont été déterminées en injectant une solution de très basse concentration dans un tube de Carboxen® 1000 et en analysant les résultats obtenus par GC/MS/TOF. Cet exercice a été répété dix fois, par la suite, l'écart-type (le bruit de fond) des résultats est additionné à la moyenne des résultats obtenus sur les dix répliques. Cette méthode a été sélectionnée puisque le bruit de fond du signal d'un échantillon blanc ne peut être intégré avec le logiciel ChromaTOF™ [65].

Plus précisément, une solution diluée de 100 pptv de CF₄ est injectée dans un tube de Carboxen® 1000 et analysée avec les paramètres mentionnés précédemment. Pour ce qui est du C₂F₆, une solution de 260 pptv est utilisée. Ces deux solutions ont été choisies parce qu'elles représentent les plus petites concentrations détectables instrumentalement et intégrables dans le bruit de fond de l'appareil.. La courbe d'étalonnage correspondante au CF₄ est $y = 64,7x + 121$ tandis que celle du C₂F₆ est $y = 54,5x - 1468$ (y = aire des pics et x = concentration). Les limites de détection obtenues sont de 120 pptv et 260 pptv pour le

CF₄ et le C₂F₆ respectivement. Les limites de quantification représentent dix fois l'écart-type (le bruits de fond) additionné à la moyenne des résultats des réplicas et correspondent à 180 pptv pour le CF₄ et 340 pptv pour le C₂F₆. Ces limites de détections et quantification sont bien inférieures à celles des méthodes utilisées à ce jour, tel que mentionné à la section 1.1.

3.4.3 Linéarité et domaine de travail :

Le domaine de travail représente l'étendue de concentrations bornée par la limite de quantification et la plus haute concentration analysable en tenant compte de tous les effets affectant la réponse du détecteur [60]. La linéarité est définie comme étant la relation linéaire entre la concentration et la réponse analytique fournie par le détecteur. La linéarité est acceptable si le coefficient de corrélation (r^2) de la régression linéaire de la concentration en fonction de la réponse est supérieur à 0,995 [65] et que la forme des pics suit la loi gaussienne sur toute l'étendue des concentrations.

Dans le cas de cette méthode d'analyse, les limites du domaine de travail et de la linéarité sont identiques. Pour le CF₄, des concentrations se situant entre 180 pptv et 5 000 000 pptv montrent un r^2 supérieur à 0,998. La linéarité et le domaine de travail du C₂F₆ se retrouvent entre 340 pptv et 500 000 pptv. Tous les tests de linéarité pour le C₂F₆ démontrent une valeur du coefficient de corrélation au-dessus de 0,996. L'efficacité de la réponse du détecteur diminue avec l'augmentation des concentrations au-dessus de 5 000 000 pptv de CF₄ et 500 000 pptv de C₂F₆. Une limitation physique due à l'appareil

analytique détermine par conséquent la valeur de l'extrémité supérieure du domaine de travail. De plus, la linéarité étant supérieure à 0,995 sur tout le domaine de travail, il devient donc justifié d'ajuster la courbe d'étalonnage en tenant compte des valeurs de concentrations estimées avec les approches Tier 1 et 2 de l'IPCC [7].

3.4.4 Répétabilité et reproductibilité intra-laboratoire :

Pour la détermination de la répétabilité, de la reproductibilité, de la justesse et de l'incertitude, deux solutions de concentrations différentes ont été testées pour chaque analyte. Les concentrations choisies se trouvaient dans les limites de linéarité et du domaine de travail. Les effets de concentration sur les résultats effectués en réplicas ont pu être mis en évidence par l'utilisation de solutions de concentration présentant deux ordres de grandeur de différence.

La répétabilité permet de déterminer l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus sur un court laps de temps en tenant compte que l'analyste, l'échantillon et l'appareillage demeurent les mêmes [60]. La reproductibilité intra-laboratoire correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus lorsque l'analyste, l'échantillon et l'appareillage sont maintenus identiques mais que la détermination s'effectue sur une période de plusieurs jours [60]. Les résultats apparaissent au tableau 10 et 11.

Tableau 10 : Résultats obtenus des tests de répétabilité

	CF ₄		C ₂ F ₆	
Concentration (ppbv)	7,4	980	0,78	104
S _r (ppbv)	0,2	17	0,06	3
Coefficient de variation (%)	2,2	2	9,2	3
Limite de confiance (ppbv)	0,1	12	0,04	2
r (ppbv)	0,5	53	0,20	9

S_r exprime l'écart-type de répétabilité; r représente la limite de répétabilité.

Tableau 11 : Résultats obtenus des tests de reproductibilité intra-laboratoire

	CF ₄		C ₂ F ₆	
Concentration (ppbv)	7,4	980	0,78	104
S _R (ppbv)	0,4	22	0,10	4
Coefficient de variation (%)	4,9	2	13	4
Limite de confiance (ppbv)	0,3	16	0,07	3
R (ppbv)	1,2	71	0,33	14

S_R exprime l'écart-type de reproductibilité; R représente la limite de reproductibilité.

Les paramètres de répétabilité et de reproductibilité intra-laboratoire montrent un coefficient de variation élevé pour le C₂F₆ à basse concentration. Les effets de matrice et la dérive de la réponse du détecteur en fonction du temps influencent les résultats à faibles concentrations en augmentant l'écart-type. Les tests sont effectués en utilisant une seule injection d'une solution composée de CF₄ et de C₂F₆ dans une proportion 10:1. Puisque cette proportion est représentative des concentrations émises lors d'effets anodiques, la

détermination de la fidélité de la méthode en utilisant des volumes d'échantillonnage plus contraignants, s'approche des conditions retrouvées en usine. Le C₂F₆ montre des volumes de BTV plus élevés que le CF₄ à température ambiante sur un lit de Carboxen® 1000 (figures 7 et 8). Les volumes injectés correspondent donc aux valeurs de BTV du CF₄ à température ambiante. L'augmentation du volume injecté sur le tube d'adsorbant aurait pour conséquence une diminution de la valeur du coefficient de variation en raison du fait que le pic du C₂F₆ serait plus important réduisant ainsi l'influence des effets de matrice et d'intégration automatique. Toutefois, les résultats obtenus pour le CF₄ deviendraient incohérents et non représentatifs. Pour pallier les pertes de CF₄ en augmentant le volume collecté dans un tube, il est proposé d'utiliser deux tubes, l'un pour échantillonner le CF₄ et l'autre pour le C₂F₆. Cet ajout à la méthode permettrait de diminuer sensiblement la limite de détection du C₂F₆ et conséquemment de réduire l'amplitude des variations de la fidélité pour ce dernier.

En ce qui concerne les valeurs des coefficients de variation obtenues à d'autres concentrations, les valeurs se situent sous une limite acceptable de 5% de variation. Toutefois, les concentrations élevées présentent une valeur du coefficient de variation plus basse qu'à faibles concentrations pour les mêmes raisons que celles mentionnées plus haut.

3.4.5 Justesse et incertitude :

La détermination de la justesse et de l'incertitude de la méthode ont été effectuées en utilisant des réplicas de solutions diluées provenant de la solution standard certifiée. Les

résultats ont été comparés à la valeur attendue de la concentration. Cette approche fondamentale permet l'estimation de la justesse et de l'incertitude. Des essais ultérieurs permettront de quantifier ces éléments de validation en analysant de véritables échantillons.

Les résultats apparaissent aux tableaux 12 et 13. L'écart sur les concentrations 980 ppbv de CF₄ et 0,78 ppbv de C₂F₆ montrent des biais relatifs importants. Le biais relatif de 13,9 % sur les résultats de la solution de 980 ppbv de CF₄ provient principalement de l'effet de concentration. Le détecteur de spectrométrie de masse par temps de vol est sensible aux concentrations élevées car celles-ci créent une saturation du signal du détecteur. De plus, l'effet de matrice impliqué dans les analyses des basses concentrations de C₂F₆ explique l'augmentation du biais relatif. En effet, la matrice possédant un fort signal aux abords du pic de C₂F₆, joue un rôle d'écran et nuit à la détection du signal de ce dernier. Des effets identiques expliquent les valeurs d'incertitude liées aux résultats de 980 ppbv de CF₄ et de 0,78 ppbv de C₂F₆.

Tableau 12 : Résultats obtenus pour la justesse

	CF ₄		C ₂ F ₆	
Concentration (ppbv)	7,4	980	0,78	104
Biais relatif (%)	1,7	14	15	2
Justesse (%)	98	86	85	98

Tableau 13 : Résultats obtenus d'incertitude

	CF ₄		C ₂ F ₆	
Concentration (ppbv)	7,4	980	0,78	104
INC ₉₅ (ppbv)	0,9	190	0,35	12

3.4.6 Sensibilité :

La sensibilité correspond à la pente des régressions linéaires. La moyenne des pentes des courbes d'étalonnage réalisées à chaque jour de la partie validation de la méthode sont montrées au tableau 14. Le signal obtenu du détecteur est plus sujet à une variation rapide en fonction du changement de la concentration analysée pour le C₂F₆. Les pentes varient aléatoirement durant les 10 jours d'expérimentation sans toutefois démontrer un schéma d'augmentation ou de diminution de la valeur de la pente selon le temps.

Tableau 14 : Pentes des courbes d'étalonnages de la partie validation de la méthode

	CF ₄	C ₂ F ₆
Moyenne des pentes	44,4	64,2
Écart-type	4,69	7,49

3.4.7 Robustesse :

La robustesse est définie comme étant la capacité d'une méthode à demeurer in affectée par des changements dans les paramètres environnementaux ou découlant des manipulations [60]. En d'autres termes, la robustesse d'une méthode réfère à la capacité de celle-ci à absorber des variations sans subir d'influence significative sur le résultat. Certains paramètres ont été évalués pour déterminer leur caractère critique dans l'utilisation de la thermodésorption pour l'échantillonnage des deux perfluorocarbones légers. La température d'échantillonnage, l'humidité relative, les fuites de gaz, la stabilité de

l'entreposage, le volume d'échantillonnage et le débit d'injection de l'échantillon sur le tube de Carboxen® 1000 ont été ciblés comme étant des facteurs risquant d'affecter les résultats obtenus par cette méthode. Tout d'abord, la température ambiante intervient lors de l'échantillonnage en provoquant une variation du volume de dépassement des analytes au travers du tube d'adsorbant. La température doit être tenue en compte lors de la détermination du volume d'échantillonnage sécuritaire (2/3 du BTV) à utiliser lors de l'échantillonnage à différentes conditions environnementales. L'utilisation de la relation linéaire de log BTV en fonction de l'inverse de la température d'échantillonnage et par la suite de la conversion en SSV permet de contrer les variations possibles susceptibles de nuire à la représentativité de l'échantillon. Les régressions linéaires obtenues lors de la détermination des volumes de dépassement en fonction de la température, tableau 15, montrent que la réponse liée au C₂F₆ est plus sensible que celle du CF₄. Une légère hausse de la température influence grandement la réponse de BTV du C₂F₆.

Tableau 15 : Pentes des courbes log BTV vs 1/T

	CF ₄	C ₂ F ₆
Carboxen® 1000	729,08	1570,7
Carbosphere®	729,34	1155,5
Carbosieve™ SIII	625,95	1883,3

Deuxièmement, l'humidité relative ambiante du lieu d'échantillonnage peut nuire à l'adsorption représentative du CF₄ et du C₂F₆ en diminuant les sites d'adsorption disponibles ou par la formation d'artefacts. L'usage de cartouches adsorbantes d'humidité, permet de prévenir l'adsorption d'eau sur le lit de Carboxen® 1000. Ainsi, des tests

ultérieurs devront être effectués pour déterminer l'impact de l'ajout de cartouches adsorbantes sur l'échantillonnage des composés d'intérêt.

Lors du prélèvement des gaz d'émission, quelques fuites de gaz peuvent survenir aux joints de la tuyauterie du système d'échantillonnage. Ces fuites peuvent occasionner une variation dans le volume d'échantillon et nuire aux calculs permettant d'établir les taux d'émission des emplacements échantillonnés. La vérification des fuites et l'utilisation de renforcements à joints permettent de contrer cette possibilité.

Ensuite, la stabilité de l'entreposage est assurée pour une période de quatre semaines [9] par l'emploi de contenant spécialement conçu pour le transport et l'entreposage de tubes de thermodésorption disponibles commercialement.

Les effets de la variation du volume d'échantillonnage et du débit d'injection sur la méthode d'analyse ont été testés. Des analyses de variance à un facteur ont été utilisées pour compiler et analyser les relations entre la concentration versus le volume d'échantillonnage et la concentration versus le débit d'injection à un niveau de confiance de 95 %. Les interactions découlant du volume d'échantillonnage ont été déterminées par des réplicas de trois différents volumes d'une solution de 490 ppbv de CF₄ et de 52 ppbv de C₂F₆ injectés sur des tubes de Carboxen® 1000. Les résultats statistiques de probabilité obtenus sont de 0,044 et de 0,004 pour le CF₄ et le C₂F₆. Puisque les valeurs de probabilité obtenues sont inférieures à la valeur d'α choisie (0,05), l'hypothèse nulle disant qu'il n'existe aucune relation entre le volume d'échantillonnage et la concentration doit être rejetée. La concentration des composés est donc liée au volume échantillonné. Ainsi, pour les deux composés, le volume d'échantillonnage est un paramètre critique.

Le débit d'injection a été testé selon trois différentes vitesses d'injection de 15 ml d'une solution de 7,4 ppbv de CF₄ et de 0,78 ppbv de C₂F₆. Les débits sélectionnés sont de 10, 30 et 450 ml.min⁻¹. Les probabilités provenant des tests statistiques effectués sur les résultats de l'expérimentation sont de 0,370 pour le CF₄ et de 0,635 pour le C₂F₆. Les valeurs de probabilités sont supérieures à la valeur du niveau de confiance de 0,05. Conséquemment, l'hypothèse nulle suggérant qu'il n'y a aucune relation entre le débit d'injection et la concentration se trouvant sur le tube est acceptée à un facteur α de 0,05. De fait, le débit d'injection n'influence aucunement les résultats de concentration acquis en suivant les procédures de la méthode.

CHAPITRE 4
CONCLUSION

Ce travail de recherche démontre la possibilité d'utiliser l'adsorption sur tube et la thermodesorption suivie de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par temps de vol pour l'échantillonnage et l'analyse quantitative du CF₄ et du C₂F₆.

Dans un premier temps, la séparation chromatographique a été développée et ainsi la spécificité de la méthode a été démontrée. Deux colonnes capillaires ont été testées selon différents paramètres. La colonne GS-Gaspro, utilisée en isotherme à 30 °C, montre une supériorité chromatographique pour la séparation du CF₄ et du C₂F₆.

Ensuite, la détermination des paramètres spécifiques à l'échantillonnage sur sorbant solide a été effectuée grâce à un appareillage construit en laboratoire. Les résultats ont permis d'élaborer un modèle de régression linéaire du logarithme du volume de dépassement en fonction de l'inverse de la température. Cette relation est utile pour déterminer le volume maximal utilisable lors de l'échantillonnage des émissions de perfluorocarbones légers en tenant compte de la température ambiante. La méthode montre donc une grande polyvalence dans le cadre d'une utilisation sous diverses conditions environnementales. La capacité de rétention de trois adsorbants de type tamis moléculaires carbonés a été analysée en regard de la grande volatilité du CF₄ et du C₂F₆ et du type de forces retrouvées lors de l'adsorption de ces molécules. Le Carboxen® 1000 a démontré la plus grande capacité de rétention pour le CF₄ et le C₂F₆.

La méthode développée dans le cadre de cette recherche est moins onéreuse que les méthodes utilisées actuellement. L'utilisation de la colonne GS-Gaspro en comparaison avec celle de la colonne CP-Poraplot-U diminue les coûts d'opération du tiers (GS-Gaspro :

805 \$ vs CP-Poraplot-U : 2616 \$) [54]. De plus, chaque tube de Carboxen® 1000 utilisé lors d'une campagne d'échantillonnage coûte environ 100 \$ en comparaison avec une colonne de 4 mètres qui vaut environ 1000 \$ et ce, pour une même durée d'échantillonnage. Les besoins en personnel hautement qualifié deviennent factices lors de l'emploi de cette méthode de mesure. L'échantillonnage et l'analyse demandent simplement une formation technique pour permettre l'obtention de résultats fiables.

L'optimisation des paramètres d'opération de la thermodésorption et de la cryoconcentration pour l'analyse du CF₄ et du C₂F₆ a permis de démontrer la nécessité de l'utilisation d'un insert d'injection du système d'injection cryogénique rempli de Carboxen® 1000 pour une application efficace de la méthode. Autrement, il n'aurait pas été possible de réaliser une thermodésorption répétable et reproductible, pas plus que permettant une quantification adéquate des deux PFC. Ceci représente un point majeur d'avancement technique dans ce travail.

Certaines caractéristiques étudiées lors de la validation de la méthode d'échantillonnage et d'analyse ont démontré son potentiel d'utilisation sous diverses conditions environnementales. Les limites de détection et de quantification étant inférieures à celles des méthodes utilisées actuellement (mentionnées à la partie 1.1), la méthode étudiée représente donc une avenue complémentaire aux méthodes actuelles de mesures en continu. La méthode actuelle la plus sensible est celle par FTIR en laboratoire, dont les limites de détection sont de 0,7 ppbv et 1,1 ppbv pour le CF₄ et le C₂F₆ respectivement. La méthode développée dans cette étude a démontré des limites de détection de 0,120 ppbv pour le CF₄ et 0,260 ppbv pour le C₂F₆. Cette percée analytique rend possible une

application plus étendue par le fait que cette méthode est capable de quantifier des émissions de faibles concentrations.

Néanmoins, cette recherche constitue une première évaluation dans le domaine de l'analyse des PFC et nécessite des études approfondies en milieu industriel. Cette étape essentielle démontrera l'avancée technologique et analytique que représente cette nouvelle méthode prometteuse.

BIBLIOGRAPHIE

1. United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) et United Nations Environment Programme (UNEP), Climate Change: Information Kit. *UNFCCC and UNEP publications 2002*, 64 pages.
2. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K.; Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA 2001*, 881 pages.
3. Jacobson, M. R., Atmospheric Pollution: History, Science and Regulation. *Cambridge University Press, New York, USA 2002*, 399 pages.
4. Penket, S. A.; Prosser, N. J. D.; Rasmussen, R. A. et Khalil, A. K., Atmospheric Measurements of CF₄ and other Fluorocarbons Containing the CF₃ Grouping. *Journal of Geophysical research 1981*, 86, (C6), 5172-5178.
5. Chase, R.; Gibson, R. et Marks, J., PFC Emissions Performance for the Global Primary Aluminum Industry. *Light Metals 2005* **2005**, 279-282.
6. Dolin, E. J.; Casola, J. et Miller T., PFC Emissions in the Aluminum Sector : International Strategies and Reductions. *Light Metals 2001* **2001**, 319-325.
7. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories. *Institute for Global Environmental Strategies, Japan 2000*, 480 pages.
8. Unites States Environmental Protection Agency (USEPA) et International Aluminium Institute (IAI), Protocol for Measurement of Tetrafluoromethane (CF₄) and Hexafluoroethane (C₂F₆) Emissions from Primary Aluminum Production. EPA 43-R-03-006. *USEPA et IAI 2003*, 41.
9. Unites States Environmental Protection Agency (USEPA), Standard Operating Procedure - Eleven - General Air Sampling Guidelines. SOP 11. *USEPA 2003*, version 2.0.
10. Unites States Environmental Protection Agency (USEPA), Compendium Method TO-14A, Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography. EPA/625/R-96/010b. *USEPA 1999*, 86.

11. Unites States Environmental Protection Agency (USEPA), Compendium Method TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambiant Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. EPA/625/R-96/010b. *USEPA* 1999, 49.
12. Harper, M., Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A* 2000, 885, (1-2), 129-151.
13. Seko, T. et Onda, N., Analysis of VOCs in Air by Automated Tube Sampling and Thermal Desorption GC-MS. *Analytical Sciences* 1997, vol. 13 supplement, 437-442.
14. Woolfenden, E., Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines. *Journal of the Air & Waste Management Association* 1997, 47, (1), 20-36.
15. Odabasi, M.; Ongan, O. et Cetin, E., Quantitative analysis of volatile organic compounds (VOCs) in atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 2005, 39, 3763-3770.
16. Wu, C.-H.; Feng, C.-T.; Lo, Y.-S.; Lin, T.-Y. et Lo, J.-G., Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS. *Chemosphere* 2004, 56, 71-80.
17. Dettmer, K.; Engewald, W., Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2002, 373, (6), 490-500.
18. Ribes, A.; Carrera, G.; Gallego, E.; Roca, X.; Berenguer, M. J. et Guardino, X., Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. *Journal of Chromatography A* 2007, 1140, 44-55.
19. Centre de Recherche et de Développement Arvida (CRDA), RIO TINTO ALCAN, Données internes CTA. 2006, 13 pages.
20. O'Mahony, T. K. P.; Cox, A. P. et Roberts, D. J., Gas-Chromatographic Separation of Perfluorocarbons. *Journal of Chromatography* 1993, 637, (1), 1-11.
21. Lide, D. R., Handbook of chemistry and physics. 84^{ième} édition. 2003-2004. *CRC Press LLC. Boca Raton, Florida* 2000.
22. Chang, S., Perfluorocarbon liquids in vitreoretinal surgery. *Intl. Ophthalmol. Clinic.* 1992, 32, 153-163.

23. Rowson, N. J.; Bacon, A. S. et Rosen, P. H., Perfluorocarbon heavy liquids in the management of posterior dislocation of the lens nucleus during phakoemulsification. *Brit. J. Ophthalmol.* **1992**, *76*, 169-170.
24. Neubauer, A. M.; Caruthers, S. D.; Hockett, F. D.; Cyrus, T.; Robertson, J. D.; Allen, J. S.; Williams, T. D.; Fuhrhop, R. W.; Lanza, G. M. et Wickline, S. A., Fluorine cardiovascular magnetic resonance angiography in vivo at 1.5 T with perfluorocarbon nanoparticle contrast agents. *Journal of Cardiovascular Magnetic Resonance* **2007**, *9*, (3), 565-573.
25. Yang, F.; Gu, A. Y.; Chen, Z. P.; Gu, N. et Ji, M., Multiple emulsion microbubbles for ultrasound imaging. *Materials Letters* **2008**, *62*, (1), 121-124.
26. Clark, L. C. et Gollan, F., Survival of Mammals Breathing Organic Liquids Equilibrated with Oxygen at Atmospheric Pressure. *Science* **1966**, *152*, (3730), 1755-&.
27. Clark, L. C.; Kaplan, S. et Becattin F., Fluorocarbon Emulsions as a Blood Substitute. *Pediatric Research* **1970**, *4*, (5), 464-&.
28. Verdin-Vasquez, R. C.; Zepeda-Perez, C.; Ferra-Ferrer, R.; Chavez-Negrete, A.; Contreras, F. et Barroso-Aranda, J., Use of perfloran emulsion to decrease allogeneic blood transfusion in cardiac surgery: Clinical trial. *Artificial Cells Blood Substitutes and Biotechnology* **2006**, *34*, (4), 433-454.
29. Straume, A. G.; Dietz, R. N.; Koffi, E. N. et Nodop, K., Perfluorocarbon background concentrations in Europe. *Atmospheric Environment* **1998**, *32*, (24), 4109-4122.
30. Stanzl, K.; Zastrow, L.; Röding, J. et Artmann, C., The effectiveness of molecular oxygen in cosmetic formulations. *Intl. J. Cosm. Sci.* **1996**, *18*, (3), 137–150.
31. Muller, E. A., Adsorption of super greenhouse gases on microporous carbons. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, (22), 8736-8741.
32. Unites States Environmental Protection Agency (USEPA), Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2006. EPA 430-R-08-005. *USEPA* **2008**, 473 pages.
33. Hunt, J. L. et Jones, R. A., Use of tetrafluoromethane to simulate real-gas effects on the hypersonic aerodynamics of blunt vehicles. *Langley Research Center* **1969**, 140 pages.

34. Hunt, J. L.; Jones, R. A. et Smith, K. A., Use of hexafluoroethane to simulate the inviscid real-gas effects on blunt entry vehicles. *Langley Research Center* **1974**.
35. Taberaux, A. T., Anode Effects, Pfcs, Global Warming, and the Aluminum-Industry. *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society* **1994**, 46, (11), 30-&.
36. Atkins, P. W., Chimie Physique. Traduction de la 6^{ième} édition. *DeBoeck Université, Paris, Bruxelles* **2000**, 1015 pages.
37. Greally, B. R.; Nickless, G. et Simmonds, P. G., Retention behaviour of volatile C-1-C-3 fluoroalkanes upon selected preconcentration adsorbents - I. Carbon molecular sieves and activated charcoals. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1133, (1-2), 49-57.
38. Gregg, S. J. et Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity. *Academic Press, London and New York* **1967**, 371 pages.
39. Matisova, E.; Skrabakova, S., Carbon Sorbents and Their Utilization for the Preconcentration of Organic Pollutants in Environmental-Samples. *Journal of Chromatography A* **1995**, 707, (2), 145-179.
40. Pollmann, J.; Helmig, D.; Hueber, J.; Tanner, D. et Tans, P. P., Evaluation of solid adsorbent materials for cryogen-free trapping - gas chromatographic analysis of atmospheric C2-C6 non-methane hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1134, (1-2), 1-15.
41. International Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC), IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Version internet. *IUPAC* **2003**.
42. Dabrowski, A., Adsorption-from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 93, 135-224.
43. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J. et Siemieniewska, T., REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57, (4), 603-619.
44. Jaroniec, M. et Madey R., A Comprehensive Theoretical Description of Physical Adsorption of Vapors on Heterogeneous Microporous Solids. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5225-5230.

45. Dubinin, M. M., Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon* **1989**, 27, (3), 457-467.
46. Bering, B. P.; Dubinin, M. M. et Serpinsky, V. V., On Thermodynamics of Adsorption in Micropores. *Journal of Colloid and Interface Science* **1972**, 38,(1), 185-194.
47. Jaroniec, M., Fifty Years of the Theory of the Volume Filling of Micropores. *Adsorption* **1997**, 3, 187-188.
48. Bering, B. P.; Dubinin, M. M. et Serpinsky, V. V., Theory of Volume Filling for Vapor Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, 21, 378-393.
49. Lhuillier, F.; Moulot, O. et Protois, J.C., Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques: Étude comparative. *Cahiers de notes documentaires-Hygiène et sécurité du travail* **2000**, 179, 15-28.
50. Bertoni, G. et Tappa, R., Improvement in breakthrough volume evaluation methods for lights adsorbent traps employed for volatile organic compounds determination at atmospheric concentration levels. *Journal of Chromatography A* **1997**, 767, 153-161.
51. Russell, J. W., Analysis of Air Pollutants Using Sampling Tubes and Gas Chromatography. *Environmental Science and Technology* **1975**, 9, (13), 1175-1178.
52. Pfannkoch, E. et Whitecavage, J. Comparison of the Sensitivity of Static Headspace GC, Solid Phase Microextraction, and Direct Thermal Extraction for Analysis of Volatiles in Solid Matrices. AN/2000/06, *GERSTEL Inc. APP. NOTE 2000*, 12 pages.
53. Hinshaw, J. W., Thermal Desorption Sampling. *GC Connections* **2000**, 18, (9), 6 pages.
54. Agilent Technologies, GC and GC/MS Columns.
<http://www.chem.agilent.com/scripts/pcol.asp?lpage=2672>
55. Culbertson, J. A.; Prins, J. M. et Grimsrud, E. P., Improvements in the detection and analysis of CF₃-containing compounds in the background atmosphere by gas chromatography-high resolution-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2000**, 903, 261-265.

56. Guilhaus, M., Principles and Instrumentation in Time-of-Flight Mass-Spectrometry - Physical and Instrumental Concepts. *Journal of Mass Spectrometry* **1995**, 30, (11), 1519-1532.
57. LECO Corporation, Pegasus[®] TOF Mass Spectrometer and ChromaTOF[™] Software, Instruction Manual. **2004**.
58. CITAC/Eurachem, Guide to Quality in Analytical Chemistry. *CITAC/Eurachem Guide 2002*, 57.
59. Ellison, S. L. R., Rosslein, M. and Williams, A., Quantify Uncertainty in Analytical Measurement. *Eurachem/CITAC Guide 2000*, 120.
60. Eurachem Working Group, The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. *Eurachem 1998*, 75 pages.
61. Thompson, M., Ellison, Stephen L.R. and Wood R., Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Method of Analysis. *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 835-855.
62. Skoog, D. A.; Holler, F. J. et Nieman, T. A., Principes d'analyse instrumentale. Traduction de la 5^{ième} édition. *DeBoeck Université 2003*, 956 pages.
63. Tranchant, J. ; Arpino, P. ; Prévôt, A. ; Serpinet, J. ; Vergnol. A. et Witier P., Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse. 4^{ième} édition. *Masson, Paris 1995*, 700 pages.
- 64 Zumdahl, S. S.; Gagnon, J.-M. et Rouleau, M., Chimie générale. *DeBoeck Université 2002*, 512 pages.
- 65 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie. DR-12-VMC. *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec 2000*, 30 pages.

ANNEXES

Annexe 1

Figure #1 : Schéma de la spectrométrie de masse par temps de vol (TOF/MS)

(appareil Pegasus® III, Leco inc.)[57]

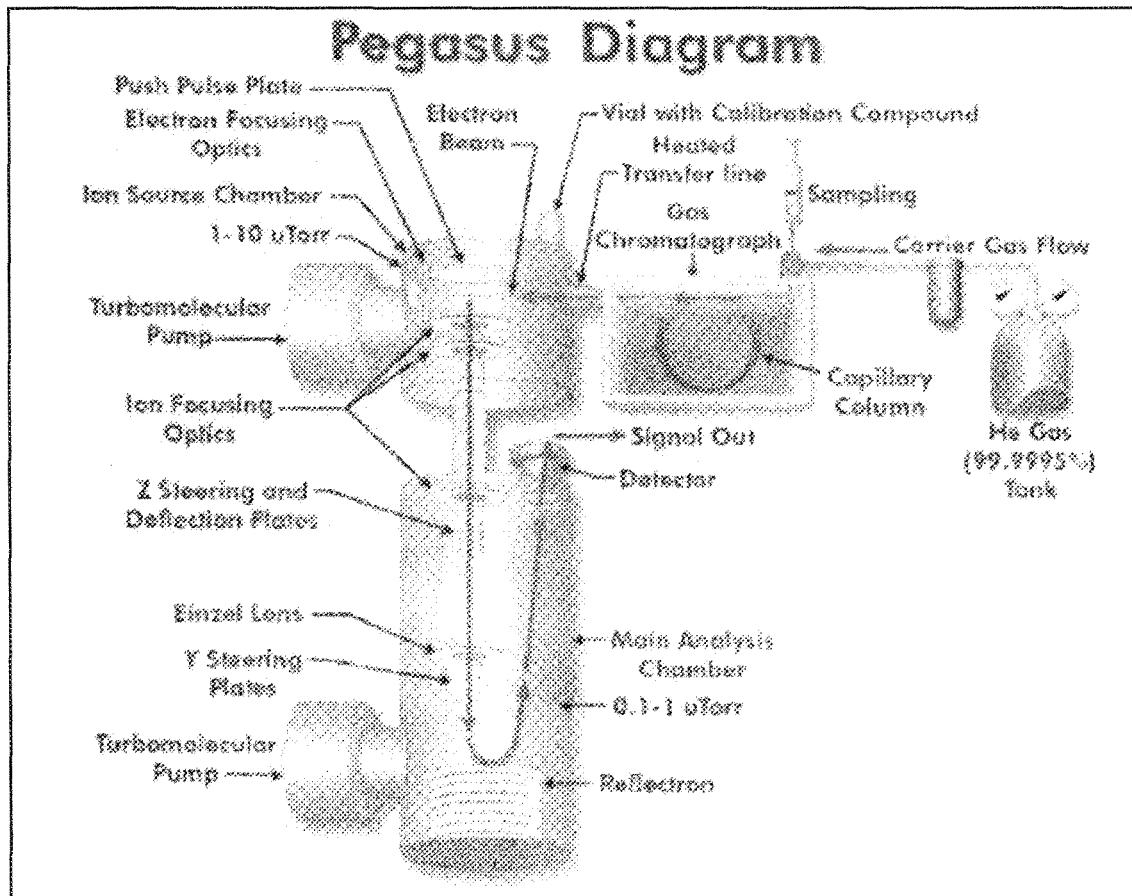
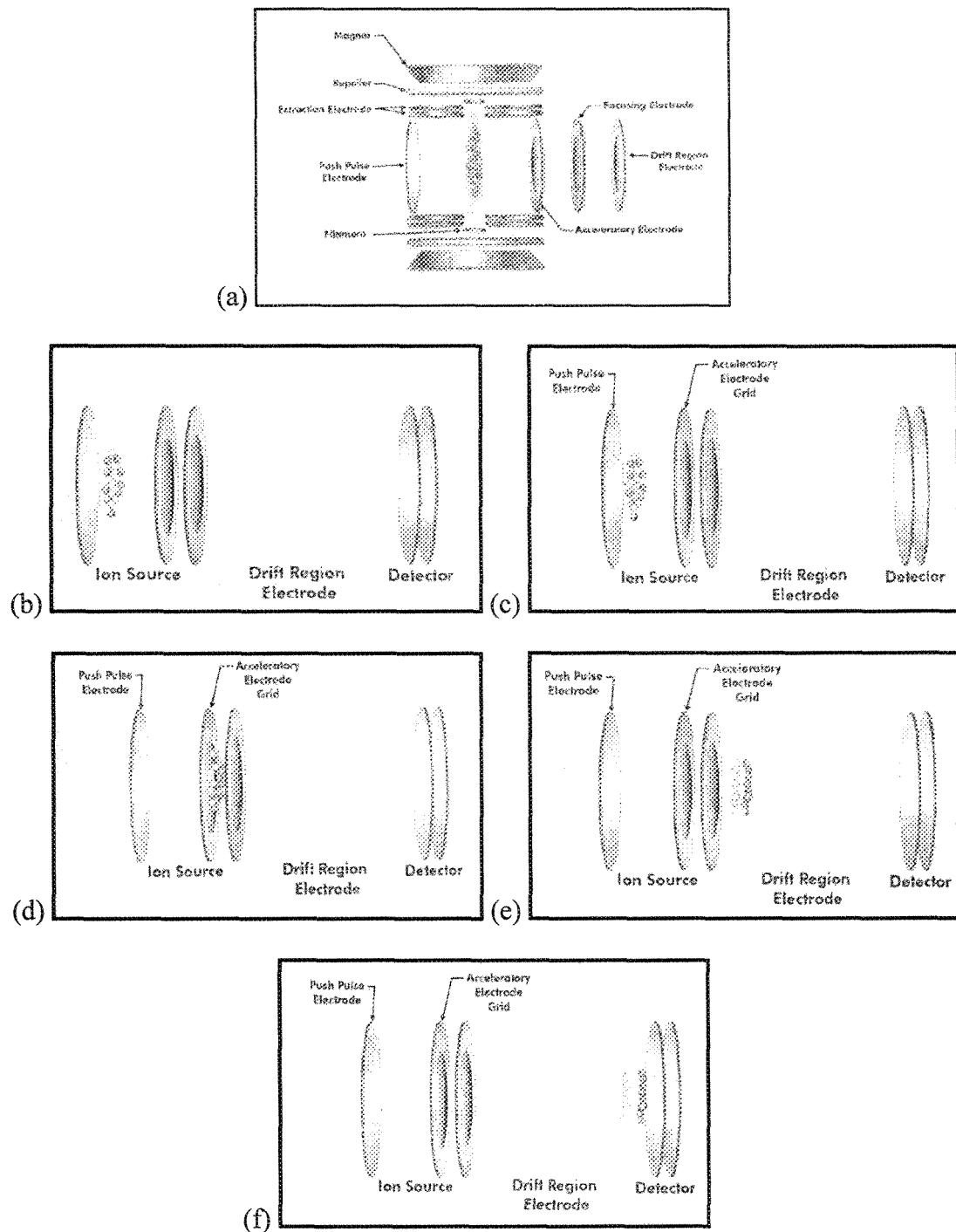
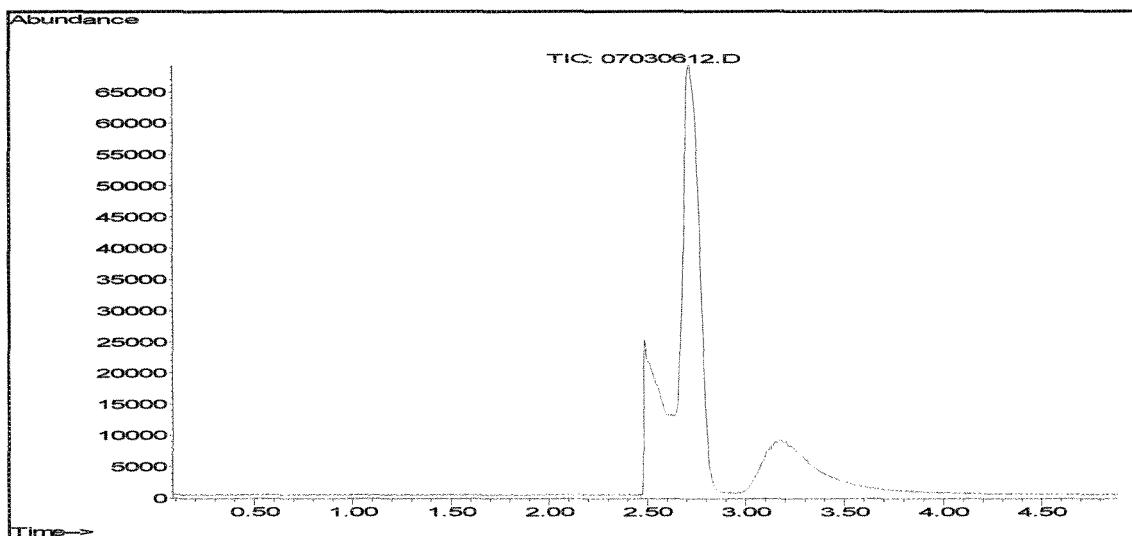


Figure #2 : Schématisation de la formation des ions à la source, séparation dans le tube de vol et detection [57]

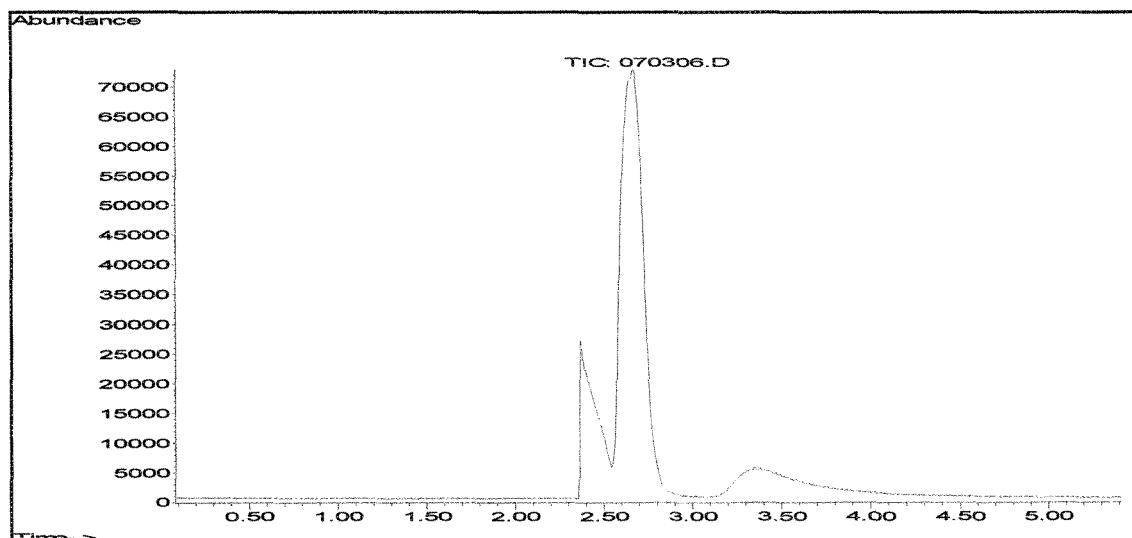


Annexe 2

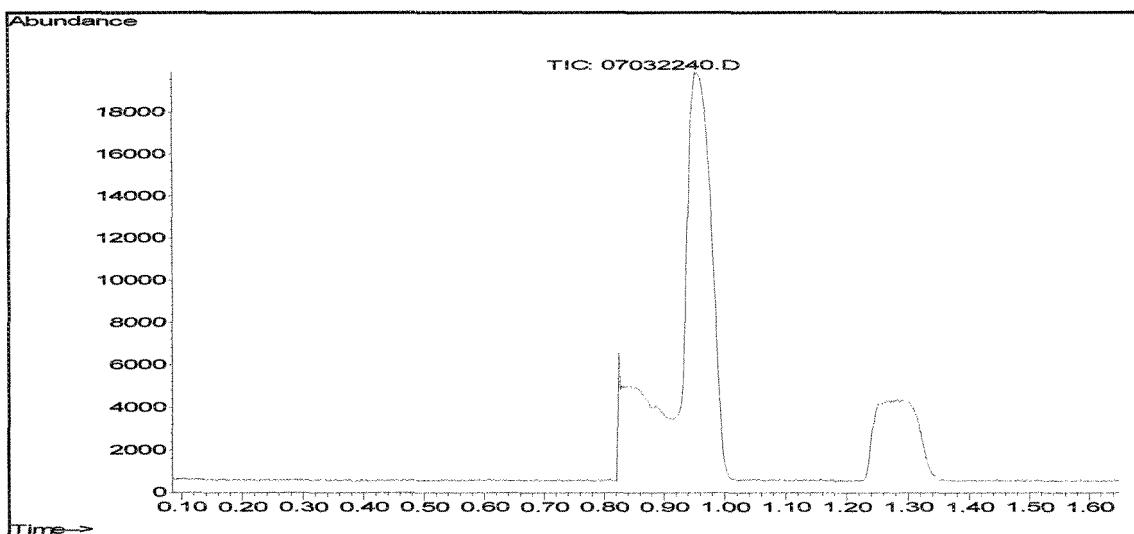
Chromatogrammes de la partie 3.1



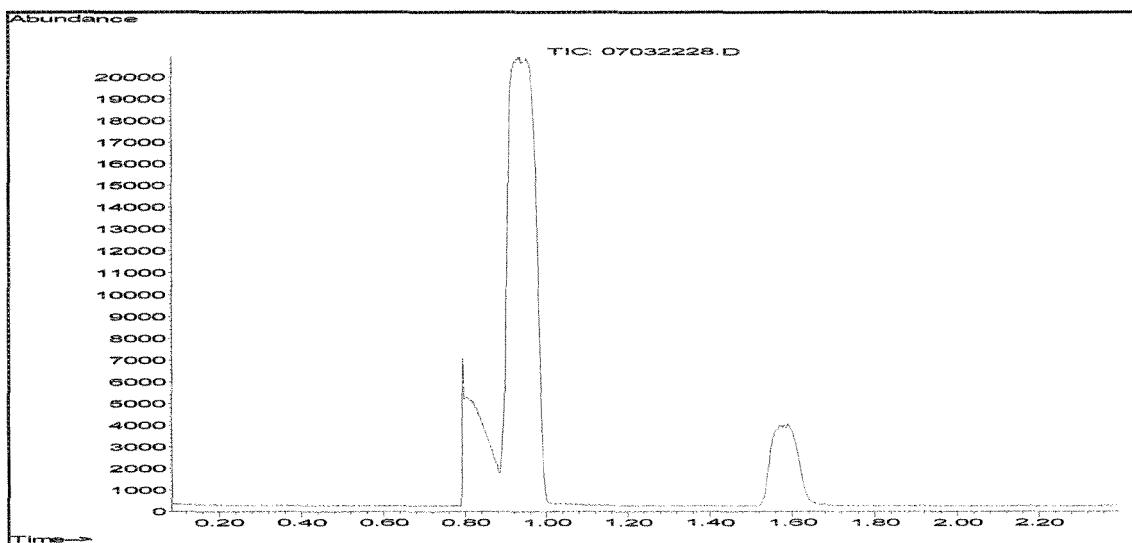
Chromatogramme «Total ion chromatogramme» obtenu avec colonne CP-Poraplot-U.
(Paramètres chromatographiques spécifiques : Température isotherme du four à 50°C, Pression constante
(Hélium) à 20 psi, volume injecté : 250 µl)



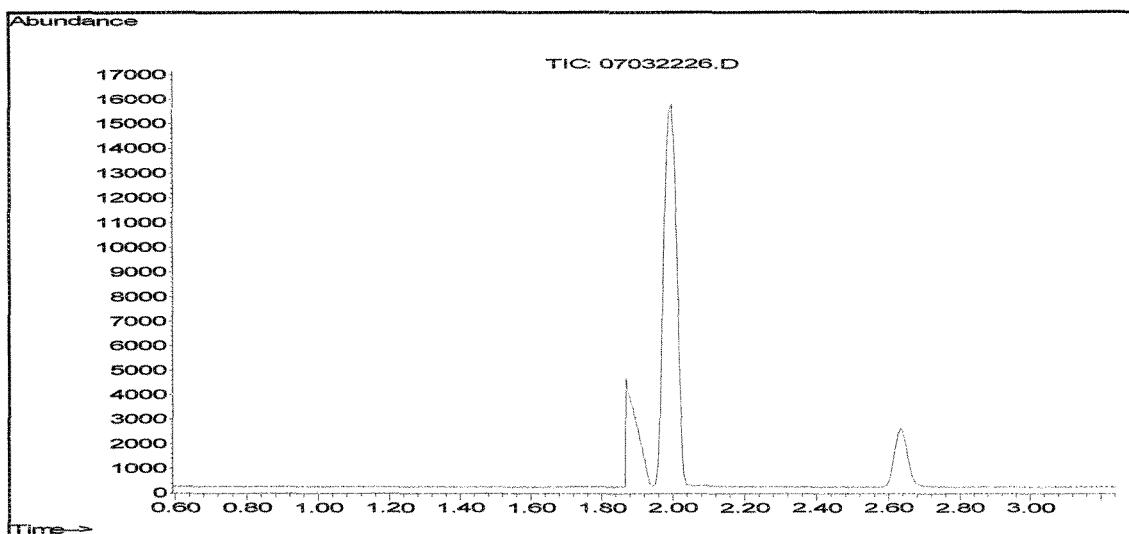
Chromatogramme «Total ion chromatogramme» obtenu avec colonne CP-Poraplot-U.
(Paramètres chromatographiques spécifiques : Température isotherme du four à 30°C, Pression constante
(Hélium) à 20 psi, volume injecté : 250 µl)



Chromatogramme «Total ion chromatogramme» obtenu avec colonne GS-Gaspro.
(Paramètres chromatographiques spécifiques : Température isotherme du four à 50°C, Pression constante
(Hélium) à 10 psi, volume injecté : 250 µl)



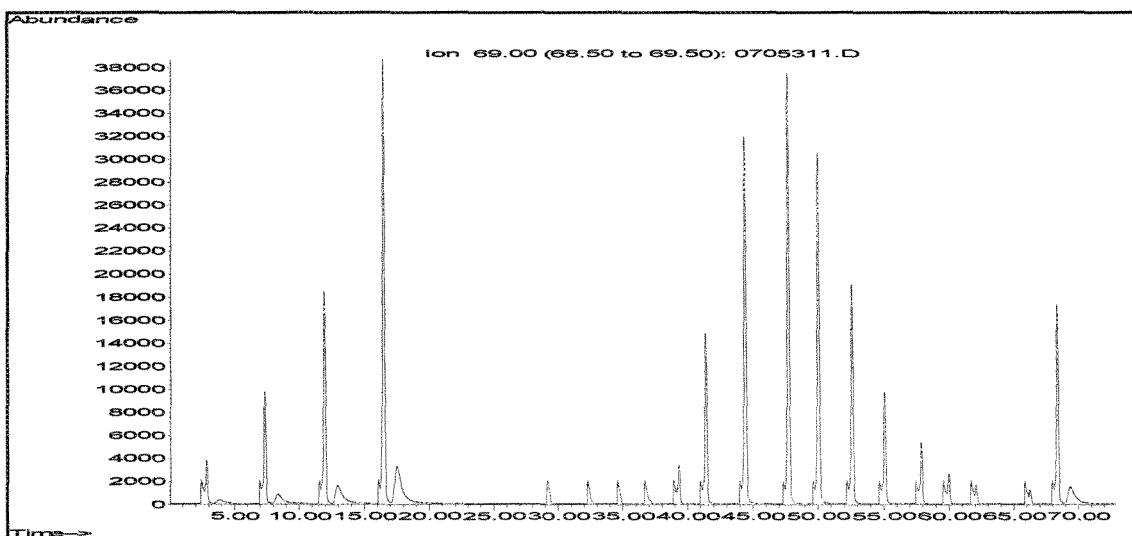
Chromatogramme «Total ion chromatogramme» obtenu avec colonne GS-Gaspro.
(Paramètres chromatographiques spécifiques : Température isotherme du four à 30°C, Pression constante
(Hélium) à 10 psi, volume injecté : 250 µl)



Chromatogramme «Total ion chromatogramme» obtenu avec colonne GS-Gaspro.
(Paramètres chromatographiques spécifiques : Température isotherme du four à 30°C, Pression constante
(Hélium) à 10 psi, Volume injecté : ~ 25µl)

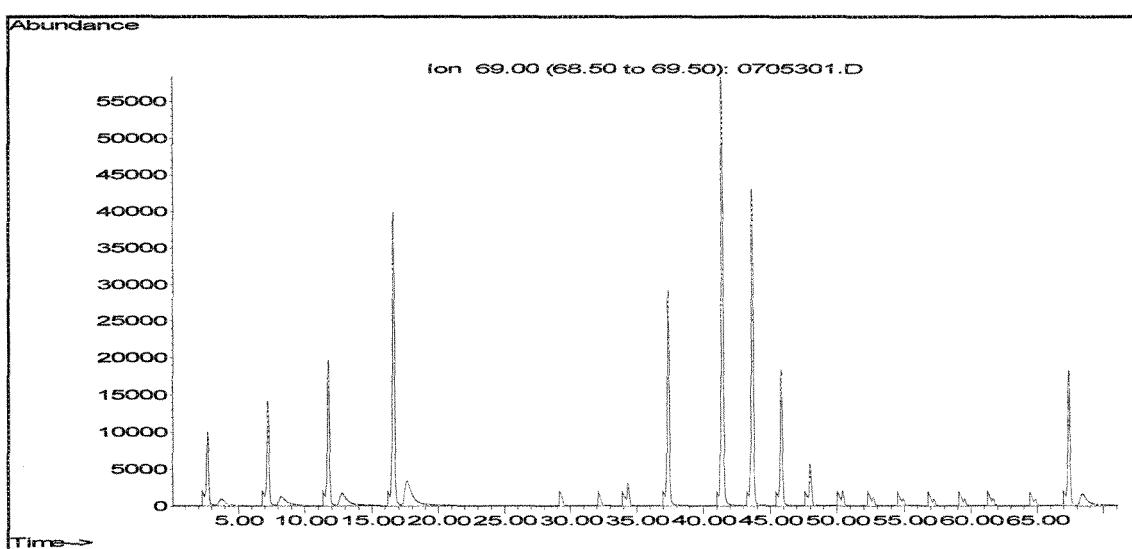
Annexe 3

Chromatogrammes de la partie 3.2



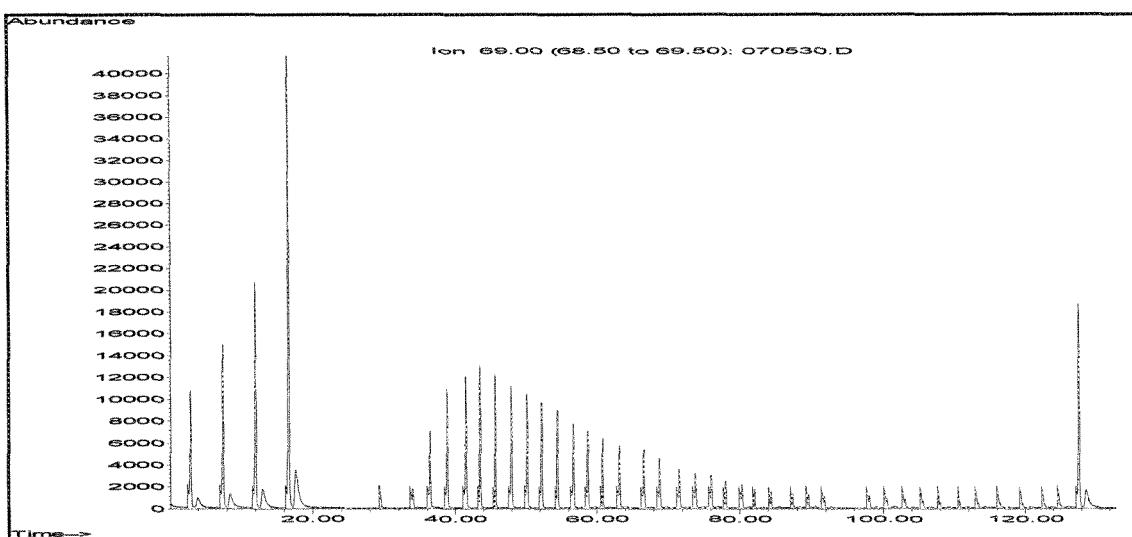
Résultats de détermination du volume de dépassement (BTV) pour le Carboxen® 1000 à température ambiante. (Extraction de l'ion 69 m/z)

(Paramètres chromatographiques spécifiques : Colonne CP-Poraplot-U, Température isotherme du four à 30°C, Pression constante (Hélium) à 10 psi)



Résultats de détermination du volume de dépassement (BTV) pour le Carbosphere® à température ambiante. (Extraction de l'ion 69 m/z)

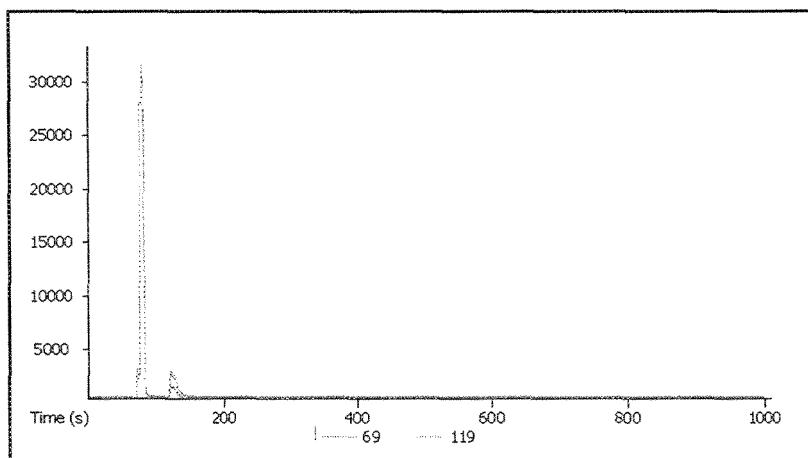
(Paramètres chromatographiques spécifiques : Colonne CP-Poraplot-U, Température isotherme du four à 30°C, Pression constante (Hélium) à 10 psi)



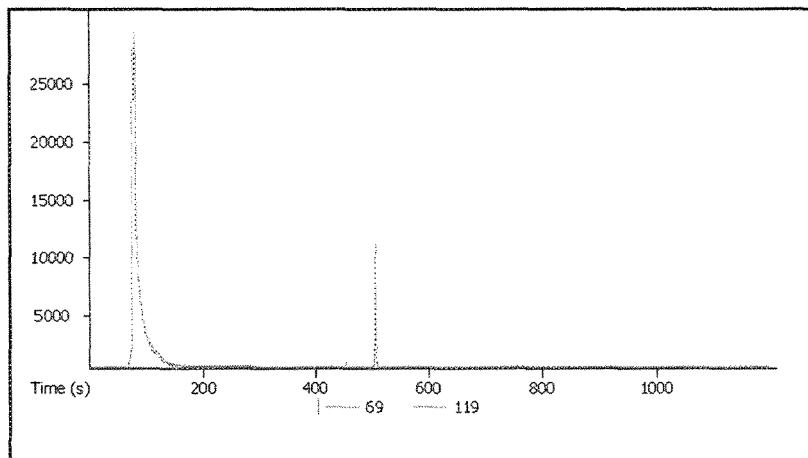
Résultats de détermination du volume de dépassement (BTV) pour le Carbosieve™ SIII à température ambiante. (Extraction de l'ion 69 m/z)
(Paramètres chromatographiques spécifiques : Colonne CP-Poraplot-U, Température isotherme du four à 30°C, Pression constante (Hélium) à 10 psi)

Annexe 4

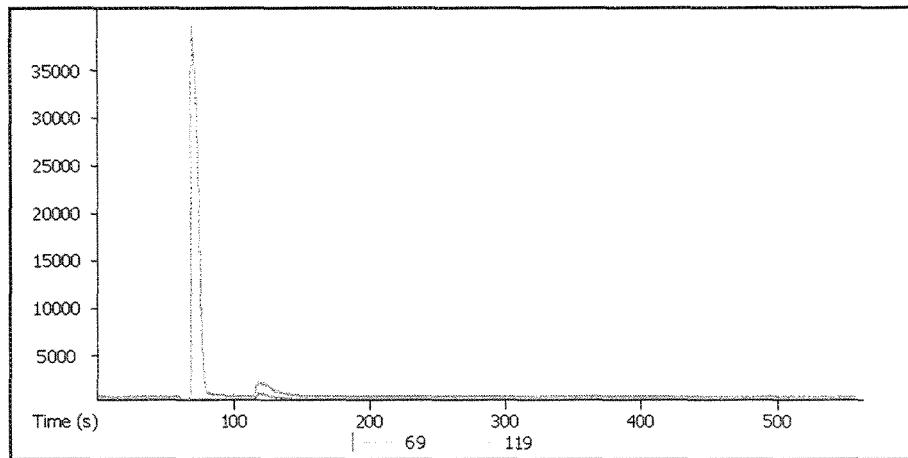
Chromatogrammes de la partie 3.3



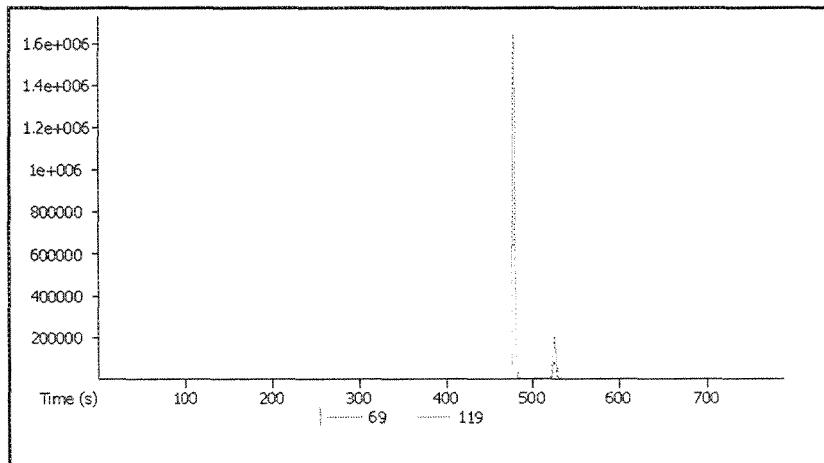
Chromatogramme (extraction des ions 69 et 119 m/z) obtenu avec insert d'injection droit en verre.
 (Paramètres spécifiques : TDS en mode d'injection sans division, Température du TDS : 50°C à 350 °C, Gradient de température TDS : 60 °C/min, Ligne de transfert TDS-CIS à 250 °C, CIS en mode d'injection avec division, Température du CIS : 50°C à 350 °C, Gradient de température CIS : 12 °C/s, Colonne GS-Gaspro, Température isotherme du four à 30°C, Pression constante (Hélium) à 10 psi)



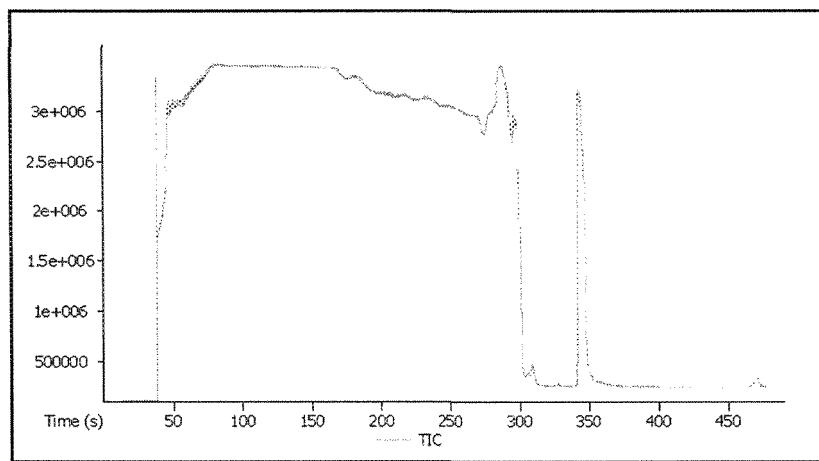
Chromatogramme (extraction des ions 69 et 119 m/z) obtenu avec insert d'injection droit en verre.
 (Paramètres spécifiques : TDS en mode d'injection sans division, Température du TDS : -50°C à 250 °C, Gradient de température TDS : 60 °C/min, Ligne de transfert TDS-CIS à 250 °C, CIS en mode d'injection avec injection, Température du CIS : -150°C à 250 °C, Gradient de température CIS : 12 °C/s, Colonne GS-Gaspro, Température isotherme du four à 30°C, Pression constante (Hélium) à 10 psi)



Chromatogramme (extraction des ions 69 et 119 m/z) obtenu avec insert d'injection droit en Carboxen® 1000.
 (Paramètres spécifiques : TDS en mode d'injection sans division, Température du TDS : 50°C à 350 °C, Gradient de température TDS : 60 °C/min, Ligne de transfert TDS-CIS à 250 °C, CIS en mode d'injection avec division, Température du CIS : 50°C à 350 °C, Gradient de température CIS : 12 °C/s, Colonne GS-Gaspro, Température isotherme du four à 30°C, Pression constante (Hélium) à 10 psi)



Chromatogramme (extraction des ions 69 et 119 m/z) obtenu avec insert d'injection droit en Carboxen® 1000.
 (Paramètres spécifiques : TDS en mode d'injection sans division, Température du TDS : -50°C à 250 °C, Gradient de température TDS : 60 °C/min, Ligne de transfert TDS-CIS à 250 °C, CIS en mode d'injection avec division, Température du CIS : -150°C à 250 °C, Gradient de température CIS : 12 °C/s, Colonne GS-Gaspro, Température isotherme du four à 30°C, Pression constante (Hélium) à 10 psi)



Chromatogramme « Total ion chromatogramme » obtenu avec insert d'injection droit en Carboxen® 1000 sans délai de solvant.

(Paramètres spécifiques : TDS en mode d'injection sans division, Température du TDS : 30°C à 250 °C, Gradient de température TDS : 60 °C/min, Ligne de transfert TDS-CIS à 250 °C, CIS en mode d'injection avec injection, Température du CIS : -150°C à 250 °C, Gradient de température CIS : 12 °C/s, Colonne GS-Gaspro, Température isotherme du four à 30°C, Pression constante (Hélium) à 10 psi)