

Méthode d'analyse

MA. 413 – Halocarbures

2025-01-28 (révision 6)

Détermination des halocarbures dans des échantillons pressurisés par chromatographie en phase gazeuse couplée à deux détecteurs : ionisation de flamme et spectrométrie de masse

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974
Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs
675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7

Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2025
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN : 978-2-555-00162-6 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec, 2025

TABLE DES MATIÈRES

1. Domaine d'application	1
2. Principe et théorie	1
3. Interférence	1
4. Conservation	2
5. Matériel et appareillage	2
6. Réactifs et étalons	2
7. Protocole d'analyse	4
7.1 Extraction	4
7.2 Dosage des halocarbures	4
7.3 Calibration du spectromètre de masse	6
8. Calcul et expression des résultats	7
9. Critères d'acceptabilité	8
10. Bibliographie	9

1. Domaine d'application

Cette méthode d'analyse est utilisée pour mesurer la proportion de chacun des halocarbures identifiés dans un mélange échantillonné à l'installation de destruction, dans le but d'en échanger la valeur sur le marché des crédits compensatoires (marché du carbone). Les échantillons sont composés d'halocarbures (fréons) extraits d'appareils de réfrigération désuets qui ne peuvent être recyclés et qui doivent être détruits. La matrice n'est donc pas environnementale, mais plutôt un intrant industriel pressurisé, considéré comme un résidu liquide (re-l).

Le dosage est effectué selon la proportion de chaque halocarbure dans l'échantillon. Les résultats sont donc rendus en pourcentage. Le détecteur à ionisation de flamme (FID) ou le spectromètre de masse (MS) peuvent servir à quantifier les composés. Tout composé présent dans une concentration de plus de 0,1 % est quantifié.

2. Principe et théorie

Les échantillons sont acheminés au laboratoire dans des cylindres de 500 ml dont les embouts sont adaptés pour les réfrigérants. Les échantillons sont prélevés conformément au protocole 3 du Règlement concernant le système de plafonnement et d'échange de droits d'émission de gaz à effet de serre.

Les échantillons ne sont pas fortifiés, ni préparés au laboratoire, mais analysés tels que reçus. L'injection prévoit que l'échantillon soit introduit tel quel par une boucle d'injection liquide, qui conserve la pression de l'échantillon liquéfié, jusqu'à l'injecteur du chromatographe (GC). Cette manière de faire assure l'intégrité de l'échantillon sous sa forme liquide et limite le changement de phase.

Le dosage est effectué par la technique du facteur de réponse relatif (RRF), en comparant les réponses de toutes les substances identifiées entre elles. Le dosage correspond à la proportion, en pourcentage, de chacune des substances contenues dans le cylindre d'échantillonnage.

Les RRF sont déterminés par le facteur de réponse moyen de la courbe de calibration obtenue à partir d'étalons en solutions. Les matériaux de référence sont des mélanges de réfrigérants commerciaux.

Cette méthode peut être appliquée en même temps que l'on effectue le dosage du pourcentage d'eau et du pourcentage de résidus d'ébullition présent dans l'échantillon, à la demande du client.

3. Interférence

Les interférences peuvent être causées par des contaminants contenus dans les échantillons. L'utilisation du MS peut permettre d'identifier ces substances interférentes. Les échantillons sont des extraits issus d'appareils de réfrigération usés. Une certaine quantité d'eau et de particules peuvent aussi être présentes. La teneur en eau et en résidus est déterminée par d'autres méthodes d'analyse.

4. Conservation

Les échantillons doivent être conservés dans leur cylindre d'échantillonnage d'origine, à une température pouvant varier entre 4 °C et 35 °C.

5. Matériel et appareillage

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme et à un spectromètre de masse (GC-FID-MS). La colonne est rattachée à un diviseur qui achemine une portion de l'échantillon vers le détecteur FID et l'autre portion vers le détecteur MS.
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire Agilent J&W GS-GasPro de type PLOT (Porous Layers Open Tubular) d'une longueur de 60 m × 0,32 mm Di × 0 µm (elle n'a pas d'épaisseur de film).
- 5.3. Insert (*liner*) Agilent 5183-4647 (simple rétreint, avec division, faible perte de charge, laine de verre), ou l'équivalent.

6. Réactifs et étalons

Les gaz utilisés (azote, hélium) sont de grade 5 ou l'équivalent, ou de qualité supérieure.

Tous les solvants utilisés sont de qualité « pesticide » ou l'équivalent.

- Acétate d'éthyle, CH₃COOC₂H₅ (CAS n° 141-78-6)
- Solutions étalons de calibration

Les solutions commerciales mentionnées au Tableau 1 sont utilisées pour déterminer la réponse du détecteur.

Tableau 1 : Solutions mères des étalons de calibration

Code réfrigérant	Nom	N° CAS	Concentration (µg/ml)
R-124	2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoroéthane	2837-89-0	2000
R-141b	1,1-dichloro-1-fluoroéthane	1717-00-6	2000
R-123	2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane	306-83-2	2000
R-125	Pentafluoroéthane	354-33-6	2000
R-143a	1,1,1-trifluoroéthane	420-46-2	2000
R-152a	1,1-difluoroéthane	75-37-6	2000

Code réfrigérant	Nom	N° CAS	Concentration (µg/ml)
R-134a	Tétrafluoroéthane	811-97-2	2000
R-113	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane	76-13-1	2000
R-142b	1-chloro-1,1-difluoroéthane	75-68-3	2000
R-11	Trichlorofluorométhane	75-69-4	2000
R-12	Dichlorodifluorométhane	75-71-8	2000
R-22	Chlorodifluorométhane	75-45-6	2000

Tableau 2 : Solutions pour la calibration du GC/MS

Pour minimiser les pertes d'halocarbures en solution, les solutions mères ainsi que le solvant de dilution (acétate d'éthyle) sont refroidis à environ 4 °C avant d'être utilisés.

Code réfrigérant	Nom	Concentration des étalons (µg/ml)				
		1	2	3	4	5
R-124	2-chloro-1,1,1,2-tétrafluoroéthane	2	10	100	500	1000
R-141b	1,1-dichloro-1-fluoroéthane	2	10	100	500	1000
R-123	2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane	2	10	100	500	1000
R-125	Pentafluoroéthane	2	10	100	500	1000
R-143a	1,1,1-trifluoroéthane	2	10	100	500	1000
R-152a	1,1-difluoroéthane	2	10	100	500	1000
R-134a	Tétrafluoroéthane	2	10	100	500	1000
R-113	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane	2	10	100	500	1000
R-142b	1-chloro-1,1-difluoroéthane	2	10	100	500	1000
R-11	Trichlorofluorométhane	2	10	100	500	1000
R-12	Dichlorodifluorométhane	2	10	100	500	1000
R-22	Chlorodifluorométhane	2	10	100	500	1000

7. Protocole d'analyse

7.1 Extraction

Il n'y a pas d'extraction, le cylindre d'échantillonnage est branché directement à l'entrée du GC. Un indicateur de température ainsi qu'une boucle transparente à la sortie de la valve d'injection permettent de surveiller si l'échantillon est bien à l'état liquide dans la boucle d'injection.

7.2 Dosage des halocarbures

Les solutions étalons et les échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme et un spectromètre de masse. Le GC doit être muni d'un module séparateur après la colonne analytique qui permet de diviser selon un ratio de 10:1 (FID:MS). Les solutions étalons sont injectées à l'aide d'un échantillonneur automatique et les échantillons liquides pressurisés sont injectés à l'aide d'un module d'injection liquide à haute pression.

7.2.1 Conditions d'utilisation des instruments (Tableaux 3, 4 et 5)

Tableau 3 : Conditions de l'injection

	Standards en solution	Liquide pressurisé
Température de l'injecteur	220 °C	220 °C
Volume injecté	1 µl	Boucle de 0,06 µl
Mode	<i>Split</i>	<i>Split</i>
Ratio de division (<i>split</i>)	Variable (de 10:1 à 5:1)	Variable *
Insert (<i>liner</i>)	Agilent 5183-4647 (simple rétréint, avec division, faible perte de charge, laine de verre)	Agilent 5183-4647 (simple rétréint, avec division, faible perte de charge, laine de verre)

* Le ratio de division doit être ajusté de sorte que l'aire sous le pic majoritaire de l'échantillon liquide se situe entre l'aire ($\pm 25\%$) sous le pic du standard 4 et l'aire ($\pm 25\%$) sous le pic du standard 5 de la courbe de calibration.

Tableau 4 : Conditions chromatographiques

	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
Modèle, dimensions	GS-GasPro, 60 m × 320 µm × 0 µm	Fused silica, 2,8 m × 150 µm × 0 µm	Fused silica, 0,8 m × 250 µm × 0 µm
Sortie	Diviseur à deux voies (<i>Two-way splitter</i>)	MSD	FID
Pression	3,7013 psi @ 40 °C		
Débits	<u>Initial</u> : 1 ml/min pendant 2 min <u>Palier de programmation</u> :	1 ml/min	9,77 ml/min

	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
	Taux : 4 ml/min par min Final : 3 ml/min		
Programmation de température	<u>Initial :</u> 40 °C pendant 2 min <u>Palier de programmation 1 :</u> Taux : 10 °C/min Final : 180 °C durant 0 min <u>Palier de programmation 2 :</u> Taux : 30 °C/min Final : 280 °C durant 5 min		
Temps d'équilibre	1 min		
Temps de chromatographie	24,3 min		

Tableau 5 : Conditions du spectromètre de masse (MSD)

Mode d'acquisition	Scan (<i>m/z</i> de 40 à 300)
Température de la ligne de transfert	280 °C
Température de la source	230 °C
Température du quadripôle	150 °C
Mode d'ionisation	Impact électronique
Mode de calibration (<i>tune mode</i>)	<i>Extraction tune</i>

Tableau 6 : Conditions du détecteur à ionisation de flamme (FID)

Température	350 °C
Débit de l'hydrogène	30 ml/min
Débit de l'air	400 ml/min
Débit du <i>Makeup</i> (azote)	10 ml/min

Les composés sont détectés selon leur temps de rétention et les ions choisis pour la quantification et la qualification (si dosés par MS, voir Tableau 7).

Tableau 7 : Composés, temps de rétention et ions de quantification et de qualification

Composé	Temps de rétention approx. (min)	Ions de quantification et de qualification (m/z)
R125	7,85	101, 51, 69
R143a	7,89	65, 45, 69
R22	8,32	51, 67, 69
R12	8,42	85, 87, 101
R134a	9,37	83, 69, 51
R-152a	10,27	51, 65, 47
R142b	11,40	65, 45, 85
R124	11,49	67, 101, 117
R11	12,60	101, 103, 105
R141b	14,70	81, 83, 61
R123	14,89	83, 85, 133
R-113	15,25	151, 153, 101

7.3 Calibration du spectromètre de masse

Avant de procéder à toute série de dosage d'échantillons, faire une calibration du spectromètre de masse à l'aide du perfluorotributylamine (PFTBA). L'intensité relative et la résolution des ions de masse (m/z) 69, 219 et 502 sont vérifiées et ajustées au besoin. Ce réglage est effectué lors de l'analyse de toute nouvelle séquence d'échantillons, à moins que plus d'une séquence ne soit réalisée à l'intérieur d'une période de 24 heures. Les balises servant à valider une calibration sont disponibles dans le logiciel instrumental. La calibration est en mode *Extraction tuning*.

7.3.1 Étalonnage

Les courbes d'étalonnage sont faites à chaque séquence d'analyse pour chaque composé et sont considérées comme acceptables si le coefficient de détermination est d'au moins 0,990 pour l'étalonnage par régression linéaire. Un minimum de trois points de calibration est nécessaire.

La régression quadratique et le facteur de réponse moyen peuvent également être utilisés selon la meilleure justesse. Un minimum de quatre points est nécessaire pour la régression quadratique et de trois points pour le facteur de réponse moyen.

Détermination de la pente relative

Le facteur de réponse relatif (RRF) correspond au ratio du facteur de réponse, déterminé à l'étalonnage, pour deux composés donnés.

$$RRF(i) = \frac{RF(1)}{RF(i)}$$

où

$RF(1)$: Facteur de réponse déterminé à l'étalonnage pour le composé principal*

$RF(i)$: Facteur de réponse déterminé à l'étalonnage pour le composé i

* Par convention, le composé détecté en plus grande quantité est nommé (1)

Vérification de la calibration

Vérifier l'étalonnage à chaque séquence en injectant une solution d'environ 500 µg/ml à 1000 µg/ml d'halocarbures dans l'acétate d'éthyle et s'assurer que l'écart par rapport à la valeur attendue est inférieur à trois points de pourcentage (m/m) pour tous les composés inclus dans la courbe de calibration.

L'aire sous le pic doit représenter $\pm 25\%$ de l'aire sous le pic correspondant de la courbe de calibration pour tous les composés.

Séquence de dosage (solutions)

1. Acétate d'éthyle
2. Standard de vérification de la calibration

Séquence de dosage (liquide pressurisé)

1. Blanc (injection sans échantillon)
2. R-414b liquide (CQ)
3. Échantillons (maximum 8)
4. Duplicata d'un échantillon

Cette séquence est à titre indicatif seulement. Injecter les étalons et les éléments de contrôle qualité avant les échantillons.

8. Calcul et expression des résultats

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données.

8.1 Critères d'identification des substances recherchées

Le temps de rétention obtenu pour chacun des composés dosés ne doit pas être différent de plus de 0,5 min par rapport au temps de rétention du même composé dans la table d'étalonnage. Il peut l'être uniquement si le dosage par FID est utilisé. Pour bien interpréter cette différence, il faut prendre en considération que le temps de rétention d'un même composé peut différer si ce dernier est injecté par injection standard (tour d'injection) ou par le système d'injection liquide pressurisé.

Si la quantification est effectuée en MS, les temps de rétention de l'ion de quantification et des deux ions de qualification ne doivent pas différer de plus de 0,05 min. Le rapport ionique doit coïncider à 25 % près avec le rapport du même composé dans la solution étalon.

8.2 Méthode de quantification par pourcentage

Détermination du pourcentage (m/m) d'halocarbures

Comme la sensibilité du détecteur est différente d'un composé à l'autre, l'aire sous le pic obtenue par intégration du chromatogramme doit être corrigée à partir de la pente relative de ce dernier :

$$Acorr(i) = RRF(i) \times A(i)$$

où

$Acorr(i)$: Aire corrigée du composé i dans le chromatogramme

$A(i)$: Aire du composé i dans le chromatogramme

$RRF(i)$: Pente relative pour le composé i

Le pourcentage d'un halocarburé i contenu dans le mélange peut donc être déterminé en divisant l'aire du pic corrigée par la sommation des aires corrigées de tous les pics intégrés :

$$\% i = \frac{Acorr(i)}{A(1) + Acorr(i) + Acorr(j) + Acorr(k) + \dots} \times 100$$

où

$A(1)$: Aire du composé majoritaire 1

$Acorr(i)$: Aire corrigée du composé i

$Acorr(j)$: Aire corrigée du composé j

$Acorr(k)$: Aire corrigée du composé k

Détermination du pourcentage d'humidité et du résidu d'ébullition

Les procédures sont décrites dans les documents de référence internes.

9. Critères d'acceptabilité

Les termes utilisés dans cette section sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont utilisés comme suit :

Critères des éléments de contrôle de la qualité :

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Étalons de vérification	±3 points de pourcentage (m/m) par rapport au pourcentage (m/m) attendu pour tous les composés L'aire sous le pic doit représenter ±25 % de l'aire sous le pic de la courbe de calibration pour tous les composés
Duplicata	±2 points de pourcentage (m/m) entre les deux valeurs (% m/m) pour tous les composés mesurés
Matériaux de référence (MR)	Chartes de contrôle ($\pm 3\sigma$)
Courbe d'étalonnage	Écart type relatif (RSD) de ±15 % avec facteur de réponse $R^2 \geq 0,990$ avec régression linéaire ou quadratique

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

10. Bibliographie

NOTE - Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, se référer à la dernière édition du document.

AIR-CONDITIONNING, HEATING & REFRIGERATION INSTITUTE (AHRI), Appendix C for Analytical Procedures For AHRI Standard 700-2006 – Normative



**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 