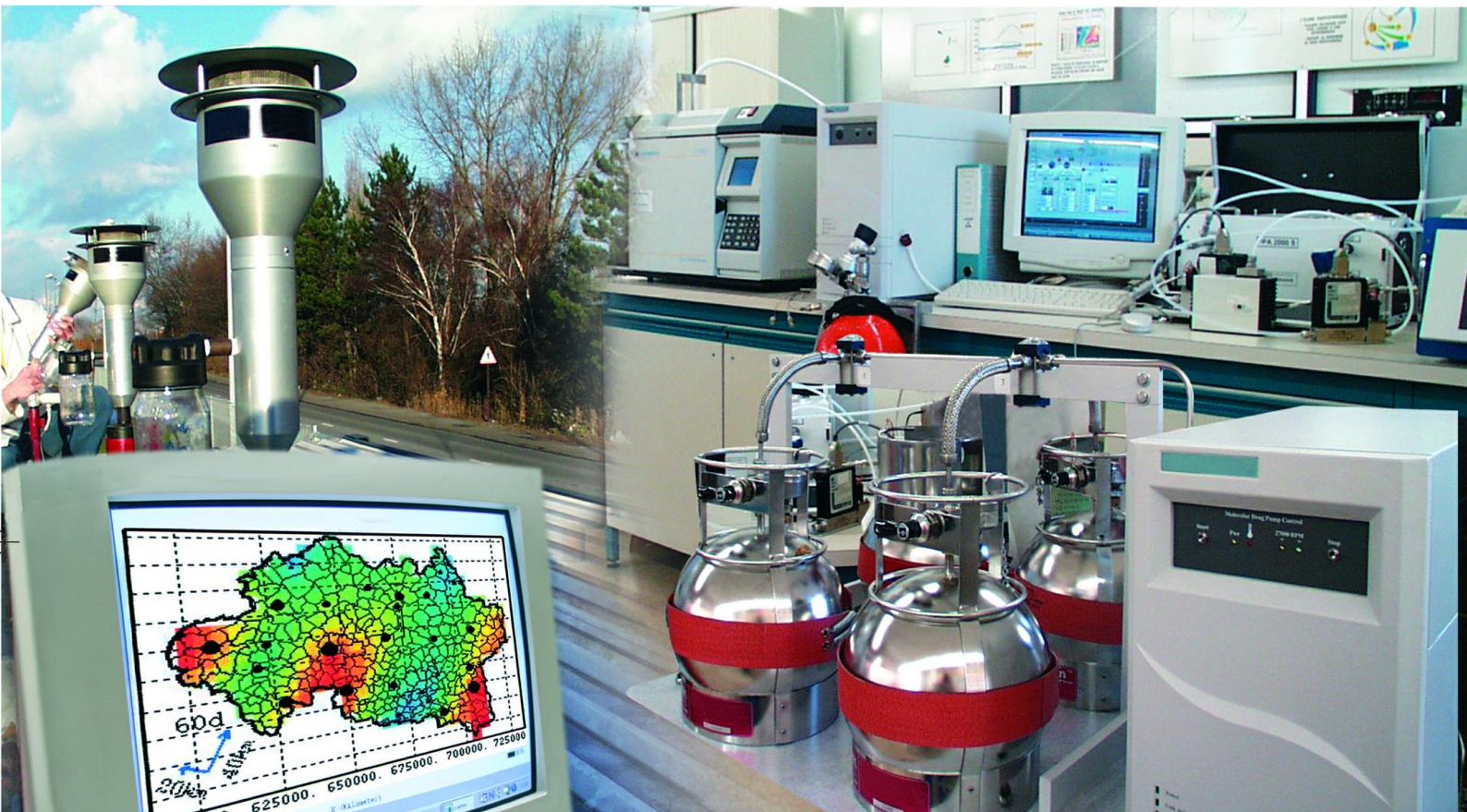




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Air intérieur

**Mesure du formaldéhyde**

Décembre 2008

Programme 2008

L. CHIAPPINI







## PREAMBULE

# **Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air**

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique, supportés financièrement par le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer, sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.**

**L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.**





## Mesure du formaldéhyde

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air


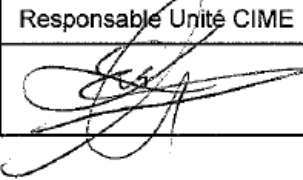
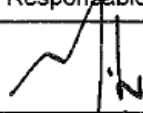

### Air intérieur

Programme financé par le  
Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer  
(MEEDDM)

2008

S. FABLE, L. CHIAPPINI

Ce document comporte 47 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
<b>NOM</b>	Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Dominique GOMBERT
<b>Qualité</b>	Ingénieur Unité CIME	Responsable Unité CIME	Responsable Pôle CARA
<b>Visa</b>			
<b>NOM</b>			Martine RAMEL
<b>Qualité</b>			Responsable LCSQA- INERIS
<b>Visa</b>			



# TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME</b> .....	<b>5</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>6</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>7</b>
<b>2. PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>7</b>
2.1 Les méthodes indirectes .....	7
2.1.1 Les méthodes normalisées.....	7
2.1.2 Autres méthodes basées sur la dérivatisation du formaldéhyde.....	10
2.2 Les méthodes en continu ou « on-line ».....	11
2.2.1 Les mesures spectrométriques.....	11
2.2.2 Les appareils commerciaux .....	11
2.2.3 Les méthodes en développement.....	12
2.3 Les méthodes de « dépistage » ou détection.....	14
2.3.1 Les méthodes commerciales .....	14
2.3.2 Les méthodes en développement.....	15
<b>3. PARTIE 2 : ESSAIS EN CHAMBRE D'EXPOSITION</b> .....	<b>18</b>
3.1 Conditions expérimentales des essais en atmosphères simulée .....	18
3.1.1 Paramètres d'exposition .....	18
3.1.2 Méthodes testées .....	18
3.2 Résultats des méthodes normalisées.....	20
3.2.1 Résultats en conditions dites basses.....	21
3.2.2 Résultats en conditions dites hautes .....	22
3.3 Résultats des méthodes d'analyse en continu .....	24
3.3.1 Résultats en conditions dites basses.....	24
3.3.2 Résultats en conditions dites hautes .....	26
3.4 Conclusion des essais en chambre d'exposition.....	28
<b>4. PARTIE 3 : ESSAIS EN ATMOSPHERE REELLE</b> .....	<b>29</b>
4.1 Mesures dans un bureau.....	29
4.1.1 Présentation du site et méthodologie.....	29
4.1.2 Résultats des méthodes normalisées .....	30

4.1.3 Résultats des méthodes d'analyse en continu .....	31
4.2 Mesures dans différentes pièces de maisons résidentielles .....	33
4.2.1 Présentation des sites et méthodologie .....	33
4.2.2 Résultats des méthodes normalisées (MAISON 1 et 2) .....	34
4.2.3 Résultat des méthodes d'analyse en continu (MAISON 1) .....	36
4.2.4 Résultat des méthodes d'analyse en continu (MAISON 2) .....	37
4.2.5 Suivi des variations de concentrations en formaldéhyde par analyse en continu (MAISON 2).....	37
4.3 Conclusion des essais en atmosphère réelle .....	40
<b>5. PARTIE 4 : METHODES COMMERCIALES DE DETECTION ET DE MESURE EN CONTINU, INTERSCAN ET FORMALDEMETER : AVANTAGES ET INCONVENIENTS.....</b>	<b>41</b>
5.1 LE FORMALDEMETER.....	41
5.2 L'INTERSCAN.....	42
Avantages.....	42
Inconvénients.....	42
<b>6. CONCLUSION .....</b>	<b>43</b>
<b>7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>45</b>
<b>8. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>48</b>



## **RESUME**

Le formaldéhyde est un composé organique volatil (COV) particulièrement ubiquitaire. Il est utilisé dans l'industrie notamment pour la manufacture de matériaux de construction, de produits d'usage courant présents dans l'habitat.

Il suscite des préoccupations fortes suite à son classement en tant que polluant cancérigène certain chez l'homme par le Centre international de recherche sur le cancer et ses effets sanitaires avérés. Suite au Grenelle de l'Environnement, des valeurs de référence en air intérieur seront prochainement établies sur la base des valeurs guides sanitaires proposées par l'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ , pour une exposition de court terme (2 heures) et  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  pour une exposition de long terme

Par ailleurs, d'une manière générale, les niveaux moyens de concentration en formaldéhyde mesurés en air intérieur, de l'ordre de  $20 \mu\text{g m}^{-3}$ , sont dix fois plus importants que ceux mesurés en air extérieur. C'est pourquoi l'étude des concentrations en formaldéhyde en air intérieur est indispensable pour évaluer les risques sanitaires auxquels sont exposés les individus.

Ainsi, en raison de notamment des préoccupations sanitaires associées à ce polluant, de nombreuses techniques sont aujourd'hui disponibles. Certaines sont commercialisées, d'autres en développement.

Ce rapport propose tout d'abord un état des lieux des techniques existantes, commerciales ou en développement, permettant une mesure directe ou indirecte de ce composé d'intérêt sanitaire majeur, pour tout type d'environnement.

Il présente par la suite les résultats d'essais en atmosphères simulées et réelles mettant en jeu des analyseurs en continu en développement et commerciaux ainsi que des prélèvements par tubes actifs (cartouches Sep-Pack) et passifs (cartouches Radiello®).

Ces essais ont démontré la justesse des analyseurs en continu par rapport aux techniques de prélèvement actif ainsi que leur capacité à suivre les variations de concentration en formaldéhyde dans les limites de leur temps de réponse et potentiels effets mémoire.

Ils ont également mis en évidence la validité des mesures du formaldéhyde par tubes passifs, par rapport aux actifs, pour 48 heures d'exposition lorsque les ratios « mesure sur blanc » sont supérieurs à 10.

Une influence des facteurs environnementaux et en particulier la vitesse de vent est par ailleurs suspectée d'influer sur le débit de prélèvement des aldéhydes étudiés.

## **REMERCIEMENTS**

Le LCSQA tient à remercier ATMO NORD PAS DE CALAIS pour le prêt de l'INTERSCAN, Le CNRS-CEA Saclay, l'IRCE-Lyon pour leur participation aux essais en atmosphère simulée.

## **1. INTRODUCTION**

Parmi les nombreux polluants de l'air intérieur, les aldéhydes, et le formaldéhyde en particulier, jouent un rôle notable en raison de leurs effets potentiel sur la santé et de leur présence forte dans l'environnement domestique. Andreini et al. 2000 ont par exemple montré que la contribution de l'air extérieur sur l'exposition des populations milanaises au formaldéhyde n'était que de 1 à 2 %. Effectivement, d'une manière générale, les niveaux de concentration mesurés en air intérieur sont de l'ordre de  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  alors que ceux en air extérieur sont compris entre 1 et  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  (Mandin 2005).

Classé depuis juin 2004 dans le groupe 1 de l'IARC (International Agency for Research on Cancer), c'est à dire cancérogène certain pour l'homme (IARC 2004), le formaldéhyde a tout naturellement été ciblé par les valeurs guides sanitaires air intérieur (VGAi) proposées par l'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET), pour répondre au Plan National Santé Environnement (PNSE). Ces valeurs, de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ , applicables sur 2 heures et de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  pour une exposition de long terme sont proposées pour protéger des irritations oculaires et nasales (AFSSET et al. 2007). Elles ont également été définies afin de protéger des effets cancérogènes locaux (nasopharynx).

Cette valeur de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  est inférieure aux concentrations moyennes mesurées dans les logements français au cours de la campagne « Logements » de l'OQAI (2003-2005) (Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur 2006)

Pour répondre à la nécessité de surveiller les concentrations de ce polluant dans l'air intérieur, de nombreuses techniques, commerciales ou en cours de développement, directes ou indirectes, sont disponibles.

C'est l'état des lieux de ces différentes techniques de mesure du formaldéhyde dans tout type d'environnement (air ambiant, intérieur...) qui fait l'objet de la première partie de ce rapport. Seront ainsi présentées et testées pour certaines les méthodes indirectes, actives et passives, normalisées, commercialisées ou en cours de développement, les méthodes en continu, commercialisées et en développement, et les méthodes de détection, commerciales et en développement.

## **2. PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **2.1 LES METHODES INDIRECTES**

#### **2.1.1 LES METHODES NORMALISEES**

Deux méthodes de référence existent pour la mesure du formaldéhyde, l'une par échantillonnage actif (NF ISO 16000-3), l'autre par échantillonnage passif (NF ISO 16000-4).

Ces prélèvements sont basés sur le piégeage chimique du formaldéhyde par réaction avec un agent dérivatisant<sup>1</sup> imprégné sur la cartouche d'adsorption, la DNPH (2,4-DiNitroPhénylHydrazine), formation d'un complexe émettant dans l'UV, extraction par solvant et analyse par chromatographie liquide haute performance et détection UV (HPLC-UV) ainsi que le montre la figure ci-dessous.

---

<sup>1</sup> La dérivatisation consiste à substituer un groupement fonctionnel par un autre groupement pour faciliter son piégeage ou sa détection.

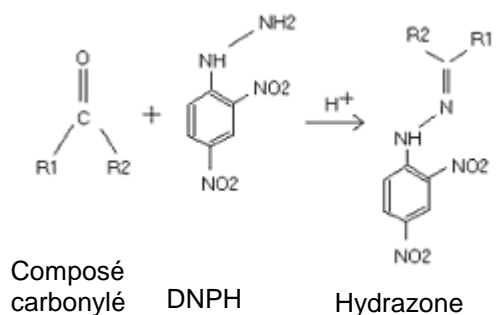


Figure 1 : Principe de chimisorption du formaldéhyde, réaction des composés carbonylés avec la DNPH

Ce sont les hydrazones ainsi formées qui sont mesurées.

**Les prélèvements peuvent être réalisés en mode actif**, c'est à dire par pompage au travers d'une cartouche contenant l'adsorbant. Les cartouches peuvent commercialisées (cartouches de type Sep-Pak<sup>®</sup>, Figure 2, commercialisée Waters et des cartouches de type LpDNPH<sup>®</sup> commercialisée par Supelco). La boîte de 20 cartouches coûte 250 euros.

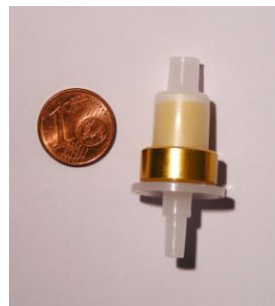
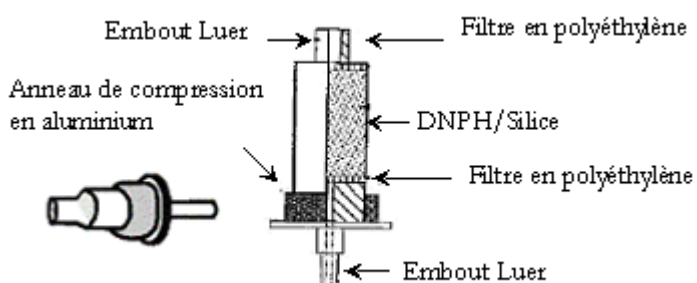


Figure 2 : Schéma (gauche) et photographie (droite) d'une cartouche Sep-Pak<sup>®</sup>

Mais elles peuvent également être fabriquées en imprégnant de la silice avec de la DNPH (Marchand et al. 2006).

Pour palier les artefacts négatifs liés à la réaction de l'ozone avec les hydrazones, il est possible d'utiliser, en amont des tubes actifs, des pièges à ozone (Figure 3), souvent désignés comme « ozone scrubber », contenant de l'iodure de potassium. Ces pièges ont une capacité de piégeage de l'ozone de 100 ppbv-heure.

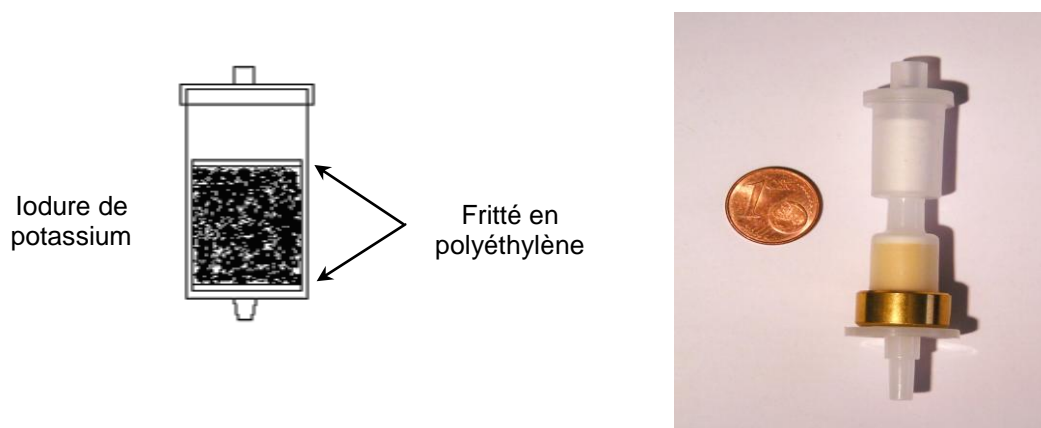


Figure 3 : Schéma d'un piège à ozone (gauche) et photographie d'un piège à ozone placé en amont des tubes de prélèvement actifs (Sep-Pack<sup>®</sup> et LpDNPH<sup>®</sup>)

Notons que les filtres à ozone, comme les cartouches de prélèvement Supelco et Waters, sont à usage unique.

Pour palier l'artefact de prélèvement lié à la présence d'ozone et accéder à la concentration en cet agent oxydant, Uchiyama et al. 2008 ont mis au point un système de prélèvement permettant la détermination simultanée des concentrations en ozone par réaction avec le BPE (trans-1.2-bis(4-pyridyl)ethylene) et en composés carbonyles par réaction avec la DNPH.

**Le prélèvement passif** est généralement réalisé à l'aide de tubes à diffusion radiale, de type Radiello® (code 165), commercialisés par la Fondation Salvatore Maugieri (FSM). La cartouche code 165 est un filet en acier inoxydable (100 mesh) rempli de fluorisil et revêtu de 2,4-DNPH. Ces cartouches, présentées sont introduites dans des corps diffusifs cylindriques poreux (code 120-1) favorisant l'adsorption sur toute la surface du cylindre et non uniquement à son extrémité.



*Figure 4 : Photographie d'une cartouche Radiello® code 165 (gauche) et du corps diffusif dans lequel elle doit être introduite pour le prélèvement (droite).*

La vitesse de diffusion des composés sur ces tubes (ou débit de prélèvement) sont donnés par la FSM pour des temps d'exposition de 8 heures à 7 jours.

Il est important de noter que ces valeurs de débit sont dépendantes de la nature du composé et de l'adsorbant, la concentration et le temps d'échantillonnage, les conditions environnementales (température ambiante lors du prélèvement, vitesse de vent...).

En ce qui concerne **l'analyse**, les hydrazones, formées par réaction de la DNPH avec les aldéhydes, fixées sur les cartouches exposées, actives et passives, sont extraites à l'acétonitrile. L'éluat est alors analysé par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et détection par spectrométrie UV à une longueur d'onde de 365 nm.

Cette technique de piégeage par la DNPH est la technique la plus utilisée pour la mesure passive du formaldéhyde (Andreini et al. 2000; Bates et al. 2000; Gillett et al. 2000; Huynh et al. 2002; Clarisse et al. 2003; Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur 2006) et active (Hanoune et al. 2006; Marchand et al. 2006).

Cependant, elle est longue à mettre en œuvre et peu spécifique pour le formaldéhyde. C'est pourquoi de nombreux autres agents dérivatisants sont testés pour palier ces inconvénients. Ainsi, d'autres techniques sont recensées dans la littérature, toujours basées sur le principe de la dérivatisation de la fonction aldéhyde mais employant d'autres agents dérivatisants, d'autres supports de prélèvement ou d'autres moyens d'analyse.

## **2.1.2 AUTRES METHODES BASEES SUR LA DERIVATISATION DU FORMALDEHYDE**

### Echantillonneur passif et dérivation avec le CENT

Onishi et al. 2007 ont mis au point un système de prélèvement passif consistant en l'imprégnation de cylindres de polyéthylène poreux par l'agent dérivatisant CENT : O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine. Les débits de prélèvement non seulement du formaldéhyde mais aussi de l'acétaldéhyde et de l'acétone ont été déterminés en chambre d'exposition pour des temps de prélèvement de 8 et 24 heures et les résultats de mesure en air ambiant ont été comparés à des méthodes de prélèvement actives sur cartouches imprégnées de DNPH. Les résultats se sont révélés satisfaisants.

### La dérivation avec le 2-HMP et analyse par chromatographie gazeuse

La technique de dérivation à la DNPH ne permet pas d'analyser correctement l'acroléine qui peut se décomposer sur les cartouches de DNPH.(Huynh et Vu-Duc 2002). L'agent 2-(hydroxyméthyl)piperidine, 2-HMP, peut être utilisé pour palier ce désavantage. Des cartouches de XAD-2 en sont imprégnées, désorbées avec du toluène, l'éluat étant analysé par chromatographie gazeuse.(OSHA 1989).

### La dérivation avec le Fluoral P et analyse par spectrofluorimétrie

La technique de mesure du formaldéhyde basée sur la réaction de la fonction aldéhyde avec l'agent dérivatisant DNPH et analyse par HPLC-UV est longue, lente et peu spécifique pour le formaldéhyde. C'est pourquoi d'autres agents dérivatisants tels le Fluoral P ont été testés. Ainsi, Pinheiro et al. 2004 présentent cette technique comme une alternative plus spécifique et plus sensible à la dérivation à la DNPH. Puisque sélective, elle ne nécessite pas de séparation chromatographique et la détection se fait par spectrofluorométrie. Jusqu'en 2007, le Fluoral P devait être synthétisé et imprégné sur les cartouches, ces étapes pouvant être source de contamination et altérer la reproductibilité des mesures par rapport aux prélèvements réalisés sur les cartouches commerciales imprégnées de DNPH. Il est à présent commercialisé par TIC au prix de 70 euros les cinq grammes.

### La dérivation à la PFBHA et microextraction en phase solide (SPME)

Koziel et al. 2001 ont employé des fibres de MicroExtraction en Phase Solide (SPME), imprégnées de l'agent dérivatisant PFBHA (2.3.4.5.6- PentaFluoroBenzylHydroxylAmine) pour la mesure du formaldéhyde en air intérieur. Le débit de prélèvement, pouvant durer de 10 minutes (dans le cas d'un « grab sampling ») à 8 heures (dans le cas d'un « Time-Weight Average Sampling ») dépend de la vitesse de réaction du formaldéhyde avec la PFBHA. L'avantage majeur de cette technique réside en son gain en sensibilité et sa rapidité. En effet, les fibres sur lesquelles est prélevé l'analyte sont introduites directement dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse, réduisant ainsi les sources de perte et de contamination.

### La dérivation à la PFBHA thermodésorption et analyse par chromatographie gazeuse

Sai Hang Ho et al. 2002 ont développé une technique de prélèvement des composés carbonyles, du formaldéhyde en particulier, par piégeage sur cartouche de Tenax TA imprégné de DNPH. Les analytes sont par la suite thermodésorbés et analysés par chromatographie gazeuse. Cette méthode s'est révélée sensible (limite de détection de

l'ordre de quelques ppb) et présente l'avantage de supprimer l'étape de désorption au solvant.

## 2.2 LES METHODES EN CONTINU OU « ON-LINE »

### 2.2.1 LES MESURES SPECTROMETRIQUES

Ce type de technique comprend le DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy), l'infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform Infrared Absorption), le LIFS (Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy) et le TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy).

Ces techniques sont spécifiques, quantitatives et offrent une très bonne résolution temporelle. Elles permettent une mesure in-situ du formaldéhyde, le plus souvent en air ambiant et en atmosphère peu polluée. Le FTIR (Hak et al. 2005; Hanoune et al. 2006) et le TDLAS (Sauer et al. 2003) sont basés sur la mesure de l'absorbance du formaldéhyde à des longueurs d'onde données liée à l'absorption de ce composé dans l'InfraRouge. La technique DOAS quant à elle exploite les propriétés d'absorption du formaldéhyde dans l'UV/VIS (Cardenas et al. 2000).

Les appareils employés pour la mise en œuvre de ces techniques sont de manière générale encombrants, chers, peu faciles d'utilisation et sont plus adaptés à l'analyse du formaldéhyde en air extérieur.

En raison de l'essor grandissant des problématiques de qualité de l'air intérieur et de l'importance du rôle joué par le formaldéhyde dans ce domaine, de nombreux constructeurs et laboratoires se sont attachés à développer des appareils de mesure en continu, transportable, aisément utilisables en air intérieur.

### 2.2.2 LES APPAREILS COMMERCIAUX

#### L'AEROLASER

Le principe de détection de cet appareil est basé sur la réaction de Hantzsch correspondant à la cyclisation d'une  $\beta$ -dicétone avec de l'ammoniac et du formaldéhyde dans un milieu légèrement acide pour former le dérivé dihydropyridine. Ce dernier est coloré et fluorescent. Excité à 253 et 400 nm, il émet en effet un rayonnement fluorescent à 510 nm. Bien qu'utilisé pour des mesures sur le terrain (Bell et al. 2000), cet appareil semble contraignant. En effet, les solutions de piégeage doivent être fraîchement préparées et réfrigérées, procédure peu pratique pour des campagnes de terrain. De plus, l'appareil lui-même doit être maintenu à température faible et constante pour assurer la stabilité de la mesure. Les pièces qui le constituent telles les lampes par exemple, sont coûteuses et doivent être changées régulièrement. Cet appareil coûte environ 35000 euros.

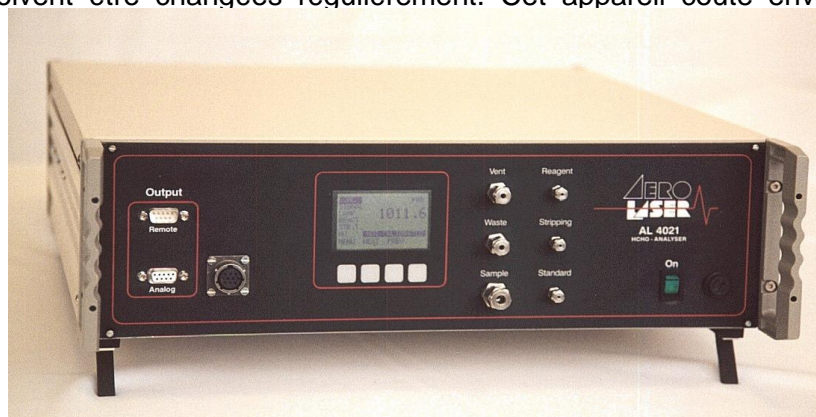


Figure 5 : Photographie de l'AEROLASER

## L'INTERSCAN

Cet appareil est développé sur un mode de détection électrochimique. Les molécules de formaldéhyde passent au travers d'un milieu diffusif et réagissent électrochimiquement à la surface d'une électrode. Cette réaction donne naissance à un courant dont l'intensité est directement proportionnelle à la concentration en formaldéhyde. L'INTERSCAN existe sous différents modèles, portables ou « rackables ».



Figure 6 : Photographies de l'INTERSCAN (modèle portable)

Le coût de cet appareil s'élève à 4060 euros.

## L'AIRMO – HCHO

Cet appareil, commercialisé par la société Chromatosud, est dédié à l'analyse de formaldéhyde et d'acétaldéhyde. Leur analyse se fait par chromatographie gazeuse suivie d'une méthanisation et détection par ionisation de flamme. Cet appareil est encore en cours de validation et devrait coûter environ 45000 euros.

Ainsi, peu d'appareils pratiques et portables sont aujourd'hui commercialisés pour la mesure du formaldéhyde. C'est pourquoi de nombreuses méthodes sont développées ou en cours de développement pour satisfaire au besoin de surveillance de ce composé.

## **2.2.3 LES METHODES EN DEVELOPPEMENT**

### Méthode colorimétrique – détection par fluorescence (CEA - Saclay)

Une thèse menée au laboratoire Francis Perrin (CEA-Saclay) a pour but de développer un détecteur de formaldéhyde, sensible et sélectif, basé sur l'emploi de films minces nanoporeux transparents fabriqués à partir du procédé sol-gel et imprégnés d'un réactif colorimétrique (Fluoral-P). Après réaction avec le formaldéhyde, le produit de la réaction est détecté par fluorescence. Paolacci et al. 2007 ont ainsi mis au point une technique applicable à l'analyse du formaldéhyde en air intérieur, offrant une limite de détection de 400 ppt pour un temps de réponse de 5 minutes, mais qui doit être améliorée, notamment pour une interférence avec l'eau en atmosphère présentant des humidités relatives supérieures à 50%. Le consommable est le film nanoporeux dopé de fluoral-P avec lequel il est possible de collecter 30 à 40 mesures.

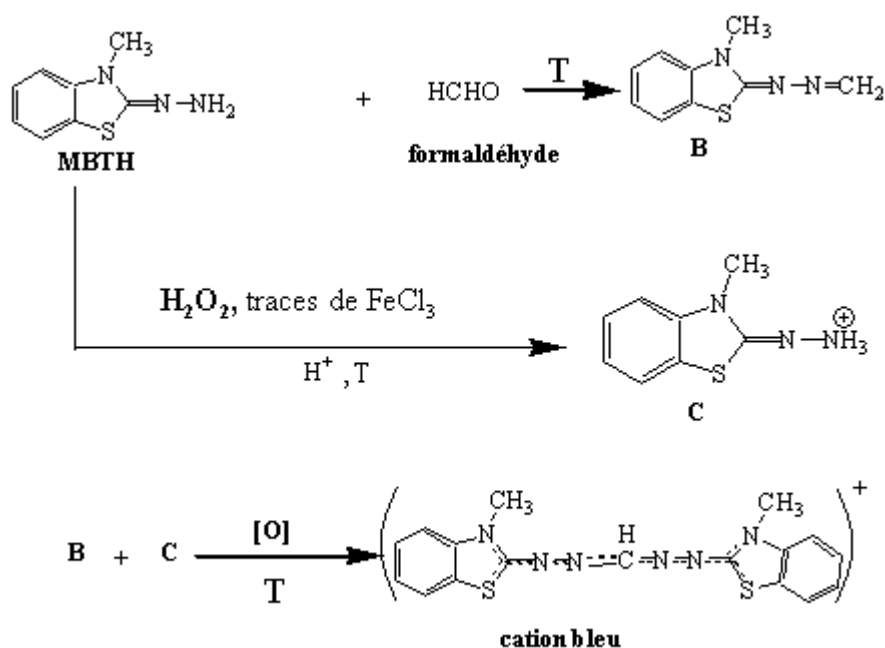


### Méthode colorimétrique – détection par fluorescence (CGS – Strasbourg)

Basé sur le même principe que l'instrument précédent, un analyseur de formaldéhyde est en cours de développement au Centre de Géochimie de la Surface, équipe de physico-chimie de l'atmosphère, dans le cadre d'une thèse. Le principe de cet analyseur repose sur la dissolution du formaldéhyde présent en phase gazeuse, sa réaction avec le Fluoral P et sa détection par fluorescence. Le but principal de cette thèse est de se doter d'un appareil de mesure rapide et transportable pour la mesure du formaldéhyde en air intérieur.

### Méthode colorimétrique – détection UV (IRCE-Lyon)

L'Institut de Recherche sur la Catalyse et L'environnement de Lyon développe, dans le cadre d'une thèse, un système autonome pour l'analyse des aldéhydes en temps réel (Sassine 2007). Ce système consiste à piéger les aldéhyde par réaction avec le MTBH (3-Methyl-2-BenzoThiazolinone Hydrazone) et à dériver les aldéhydes ainsi piégés pour former un cation bleu détecté par spectroscopie UV-Visible en utilisant un guide d'onde en téflon pour augmenter le trajet optique et améliorer ainsi la sensibilité de la méthode. Ce principe est décrit ci-dessous :



Cette méthode, sensible et résolue dans le temps (5 minutes) n'est cependant pas parfaitement sélective.

### Analyseur DNPH en continu (LCE – Marseille)

Une thèse (Perraud 2007) a été soutenue en décembre 2007 au Laboratoire de Chimie et Environnement (LCE) sur la « Mise au point d'un analyseur automatique pour la mesure des composés carbonyles dans l'air ». Ce travail a permis de démontrer la faisabilité d'un prélèvement des composés carbonyles par adsorption sur un support solide refroidi à -30°C suivi d'une thermodésorption par réchauffement brutal du piège et analyse par CG/SM. Un analyseur automatique basé sur ce principe est en cours de développement en partenariat avec la société Tera Environnement.

### Détecteur portable à diode (Toda et al. 2005)

Toda et al. 2005 ont développé un instrument portable consistant à la diffusion du formaldéhyde au travers de deux membranes poreuses imprégnées de MBTH et photodétection par diode. Cette technique offre une limite de détection de 0.08 ppb ( $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et une résolution temporelle de 5 minutes. Testée en air ambiant et extérieur, elle a cependant révélé des interférences avec l'acétaldéhyde.

### Analyseur en continu par chimieluminescence basée sur la réaction de Trautz-Schorigin (Motyka et al. 2006)

Une méthode de mesure en continu basée sur la diffusion du formaldéhyde au travers d'un dénudeur permettant la collecte du formaldéhyde sur un film de solution liquide (eau distillée) a été mise au point par Motyka et al. 2006. Le formaldéhyde ainsi prélevé est analysé en continu par chimiluminescence après réaction avec l'acide gallique et du peroxyde d'hydrogène dans une solution alcaline (réaction de Trautz-Schorigin). Cette méthode permet d'atteindre une limite de détection de  $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$  avec une résolution temporelle de deux minutes.

### Analyseur en continu, détection par fluorescence et autocalibration (Eom et al. 2008)

Un analyseur en continu, offrant une résolution temporelle d'une dizaine de minutes pour des limites de détection de l'ordre de  $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$  a été testé aussi bien en air intérieur qu'extérieur. Il présente l'avantage de posséder un système d'autocalibration automatique basée sur l'emploi de tubes à perméation.

Toutes ces techniques, plus ou moins faciles à mettre en œuvre et à utiliser, possèdent des seuils de détection faible, de l'ordre du dixième de microgramme par mètres cubes, adaptés à des mesures en air ambiant et intérieur.

Cependant, le formaldéhyde est l'une des substances les plus utilisées dans l'industrie (pharmaceutiques et cosmétiques, résines synthétiques, fabrication de peintures et colorants, papier, textile, panneaux en laminés...). Des techniques adaptées à la détection de ce composé dans des atmosphères fortement chargées (de l'ordre de la centaine du microgramme par mètres cubes) sont disponibles dans le commerce ou mise au point au sein de laboratoires de recherche.

## **2.3 LES METHODES DE « DEPISTAGE » OU DETECTION**

### **2.3.1 LES METHODES COMMERCIALES**

#### Le formaldemeter (fabriqué par PPM technology et commercialisé par Equipements scientifiques SA)

Le formaldemeter est un détecteur électrochimique compact ; léger (750 g) et très simple d'utilisation. Présentant un temps de réponse d'une dizaine de secondes et une gamme de linéarité s'étendant de 60 à  $12500 \mu\text{g m}^{-3}$ , il convient à la surveillance du formaldéhyde en milieu industriel et semble adapté à une problématique de recherche de source pour des atmosphères intérieures présentant des niveaux anormalement élevés en formaldéhyde. Son étalonnage se réalise aisément à l'aide d'un gel de silice imprégné de formaldéhyde et sa réponse est immédiate. Il présente par ailleurs des interférences avec des alcools (éthanol, propanol...) *Figure 7 : Photographie du Formaldemeter*

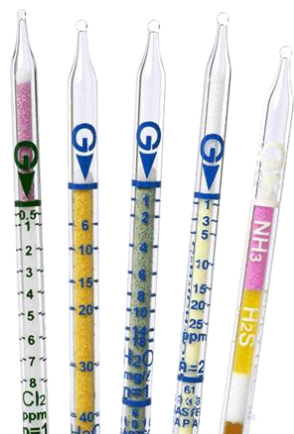


Le coût de cet appareil s'élève à environ 1000 euros.

#### Détecteur FP-30 (commercialisé par RKI Instrument, Union City CA)

Basé sur un mode de détection colorimétrique par accumulation du formaldéhyde sur un support et mesure par photométrie, le FP-30 présente une limite de détection faible comparée à celle du formaldemeter, de  $6 \mu\text{g m}^{-3}$  pour un temps de prélèvement plus long, de 30 minutes. Son prix est d'environ 1500 euros.

#### Les tubes détecteurs (commercialisés par Gastec Corporation)



Basés sur une détection colorimétrique et fonctionnant par pompage à l'aide d'une petite pompe manuelle, les tubes Draëger ou Gastec présentent eux aussi des limites de détection élevées, de l'ordre de  $60 \mu\text{g m}^{-3}$ .

La boîte de 10 coûte environ 45 euros.

Figure 8 : Photographie de tubes de détection du formaldéhyde Gastec.

#### Les biocapteurs diffusifs (commercialisé par Draëger)



La photographie ci-contre présente le biocapteur Draëger-Bio-Check F sur lequel le prélèvement du formaldéhyde s'effectue par diffusion pendant deux heures environ sur une couche sensible poreuse. Le formaldéhyde y est converti par réaction enzymatique pour donner une coloration allant du rose au rouge selon la concentration. Cette dernière est donc appréciée par comparaison à un code couleur et donnée pour niveaux en formaldéhyde compris en  $60$  et  $7000 \mu\text{g m}^{-3}$ . La boîte de 3 coûte environ 60 euros.

Figure 9 : Photographie du biocapteur Draëger-Bio-Check F

### **2.3.2 LES METHODES EN DEVELOPPEMENT**

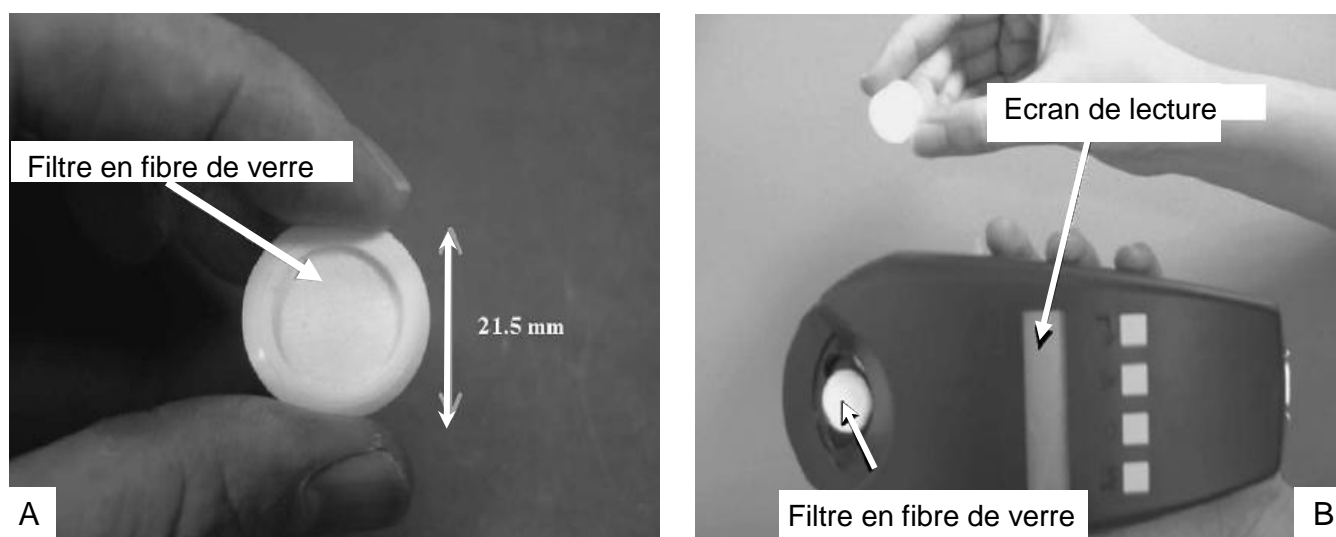
Des méthodes de détection, basées sur des réponses colorimétrique, des réactions enzymatiques ou chimiques, sont développées pour fournir une évaluation rapide mais peu précise et faiblement sensible des niveaux de formaldéhyde dans l'air.

### Biodétecteur : réaction enzymatique (Kataky et al. 2002)

Un biodétecteur ampèrométrique basé sur la réaction enzymatique du formaldéhyde avec la Formaldéhyde DésHydrogénase (FDH) a été développé par Kataky et al. 2002 à partir d'une électrode de carbone. La particularité de ce biodétecteur réside en configuration. L'électrode se présente en effet sous la forme d'un film très fin (« screen-printing »). Ce dispositif a été testé uniquement à proximité d'un site industriel et nécessite des mises au point supplémentaires.

### Détecteur colorimétrique (Kawamura et al. 2005)

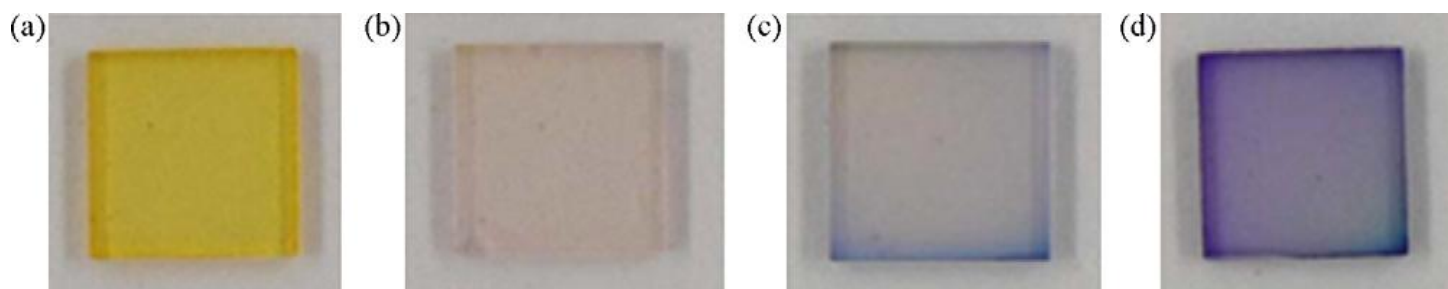
Un détecteur de petite taille, très maniable (Figure 10) a été développé par Kawamura et al. 2005 à partir de la réaction du formaldéhyde avec l'agent 4-amino hydrazine-5-mercapto- 1.2.4 triazole (AHMT) imprégné sur un filtre en fibre de verre (Figure 10 image A) induisant un changement de couleur mesuré par une photodiode. Cette méthode offre une limite de détection de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ , concentration élevée pour la surveillance du formaldéhyde en air intérieur.



*Figure 10 : Photographie du filtre de prélèvement (A) inséré dans l'appareil de mesure (B), d'après Kawamura et al. 2005.*

#### Détecteur colorimétrique poreux (Maruo et al. 2008)

Un autre exemple de détecteur colorimétrique est donné par la mise au point d'une plaque de verre poreuse imprégnée du réactif de Schiff en présence d'acide sulfurique. Cette réaction donne lieu à l'apparition d'une coloration pourpre ou magenta ainsi que le montre la Figure 11, mesurée par absorbance. Bien que la coloration soit faible, il est possible de détecter 10 ppb (soit  $12 \mu\text{g m}^{-3}$ ) en formaldéhyde.



*Figure 11 : Photographie des détecteurs avant exposition au formaldéhyde (a) et après exposition à 10 ppb (b), 2.5 ppm (c) et 20 ppm (d) de formaldéhyde.*

#### Détecteur à cataluminescence (Zhou et al. 2006)

La cataluminescence consiste en l'émission d'une onde électromagnétique générée par une réaction d'oxydation catalytique. Le détecteur développé par Zhou et al. 2006 met œuvre l'oxydation du formaldéhyde sur une nanosonde de  $\text{V}_2\text{Ti}_4\text{O}_3$ . Il offre une limite de détection relativement élevée de  $60 \mu\text{g m}^{-3}$ .

## **3. PARTIE 2 : ESSAIS EN CHAMBRE D'EXPOSITION**

### **3.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES DES ESSAIS EN ATMOSPHERES SIMULEE**

Les essais ont été réalisés dans la chambre d'exposition de l'INERIS, cylindre en pyrex d'un volume global de 155 L. Cette chambre d'exposition permet de simuler l'atmosphère à étudier dans des conditions expérimentales maîtrisées et répétables tout en s'affranchissant des variations météorologiques et climatiques de l'atmosphère réelle ainsi que de la présence d'interférents. Des paramètres tels que l'humidité, la vitesse de vent, la température et les concentrations en composés à étudier sont ainsi contrôlés.

#### **3.1.1 PARAMETRES D'EXPOSITION**

Deux niveaux de concentrations ont été testés, à 20°C, 50 % d'humidité relative et une vitesse de vent de 1 m s<sup>-1</sup> :

~ **8 µg m<sup>-3</sup>** : Cette valeur a été choisie en rapport avec la valeur guide pour l'air intérieur (VGAI), de 10 µg m<sup>-3</sup> pour une exposition de long terme, établie par l'AFSSET (AFSSET et CSTB 2007), légèrement inférieure pour vérifier la capacité des méthodes testées à mesurer des valeurs situées dans la gamme basse des concentrations typiques d'un air intérieur.

~ **25 µg m<sup>-3</sup>** : Cette valeur correspond aux concentrations moyennes mesurées habituellement dans les logements français (Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur 2006).

Ces niveaux sont respectivement dénommés « conditions basses » et « conditions hautes » dans la suite de ce document.

Pour chaque niveau de concentration l'expérience a été doublée. Ainsi, une première série d'essai comprenant un essai en conditions hautes et un essai en conditions basses a été mené au mois de mai 2008 et une deuxième série, identique, a été menée au mois d'octobre 2008.

#### **3.1.2 METHODES TESTEES**

Trois des types de techniques présentés dans ce document ont pu être testés, les méthodes dites normalisées (par prélèvement sur cartouche, actif ou passif), les méthodes dites on-line, commerciales ou en cours de développement, et une méthode de détection commerciale.

##### Les méthodes normalisées

L'un des objectifs de cette étude est de mieux définir les limites et le domaine d'utilisation des tubes à diffusion passive Radiello® code 165.

Pour ce faire, des prélèvements actifs sur cartouches Sep-Pack ont été réalisés alors que des cartouches Radiello® ont été exposées dans la chambre aux deux niveaux de concentration énoncés ci-dessus, pendant 48 heures. Des mesures sur des temps d'exposition relativement courts, de l'ordre de 48 heures, étant communément réalisées par les AASQA, les essais ont été réalisés sur cette période de temps.

Les essais en chambre d'exposition menés en 2007 avaient montré que, compte tenu des niveaux de blanc élevés, **les cartouches Radiello® code 165 ne sont pas adaptées à des prélèvements de courte durée dans des atmosphères peu chargées en**

aldéhydes et qu'il n'est pas **recommandé de réaliser des mesures de formaldéhyde sur 8 heures** (Chiappini 2007)<sup>2</sup>.

Pour chaque expérience, huit tubes Radiello® dont deux blancs ont été exposés et plusieurs séries de prélèvements sur deux Sep-Packs munis de filtre à ozone ont été réalisés au cours des 48 heures d'exposition.

#### Les méthodes « on-line » en cours de développement et commerciales

Des méthodes de mesure permettant un suivi temporel mais également spatial des concentrations en formaldéhyde semblent indispensables pour appréhender au mieux l'exposition des populations à ce composé.

Des différences de niveaux de concentration en fonction des milieux intérieurs ont pu être observées au cours des campagnes de mesures menées en 2007 (Chiappini 2007)<sup>2</sup> dans des établissements recevant du public (centre commercial et magasin de meuble). En effet, les concentrations en formaldéhyde étaient différentes selon les environnements intérieurs. C'est pourquoi l'étude des variations des niveaux de formaldéhyde en fonction des locaux, des conditions de température, des concentrations en ozone (les aldéhydes sont également formés par ozonolyse des alcènes) et de la photochimie, paraît judicieux et l'emploi pour ce faire d'analyseurs automatiques approprié.

1- Deux appareils développés par des laboratoires de recherche français, présentés au paragraphe 2.2.3, ont ainsi été testés, en atmosphère simulée dans les conditions expérimentales présentées précédemment mais également en atmosphère réelle, dans un bureau (ces tests en atmosphère réelle seront présentés par la suite, en partie 3 de ce rapport).

- la méthode colorimétrique basée sur une détection UV développée à l'IRCE à Lyon
- la méthode colorimétrique basée sur une détection par fluorescence développée au CEA à Saclay.

2- l'INTERSCAN, appareil portable de mesure automatique du formaldéhyde en continu par réactions électrochimiques, présenté en Figure 6, paragraphe 2.2.2 a également été testé. Notons que la période de test de cet appareil sur la chambre n'a pu coïncider, pour des raisons de disponibilité, avec la période de test des deux analyseurs en continu présenté ci-dessus. Il a donc été testé au cours de la deuxième série d'essais d'octobre 2008.

Les conditions expérimentales sont néanmoins restées les mêmes. L'INTERSCAN a également fait l'objet de tests en atmosphère réelle, dans différents environnements intérieurs, tests présentés en Partie 3 de ce rapport. Les modalités d'utilisation de cet appareil ainsi que ses avantages et inconvénients seront également présentées en Partie 4.

#### Les méthodes de détection commerciales

Parmi les méthodes de détection commerciales, il nous a été possible de tester le Formaldemeter présenté au chapitre 2.3.1. Ce dernier n'a pas été testé sur la chambre d'exposition mais en aval d'une bouteille étalon de formaldéhyde ainsi que dans différents environnements intérieurs (école, bureaux). Un descriptif des tests réalisés ainsi que les résultats obtenus et le mode d'utilisation de cet appareil sont donnés en Partie 3 du rapport.

---

<sup>2</sup> disponible sur le site du LCSQA : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-formaldehyde>



L'ensemble des techniques présentées ci-dessus ont été testés sur la chambre d'exposition ainsi que le présente la Figure 12.

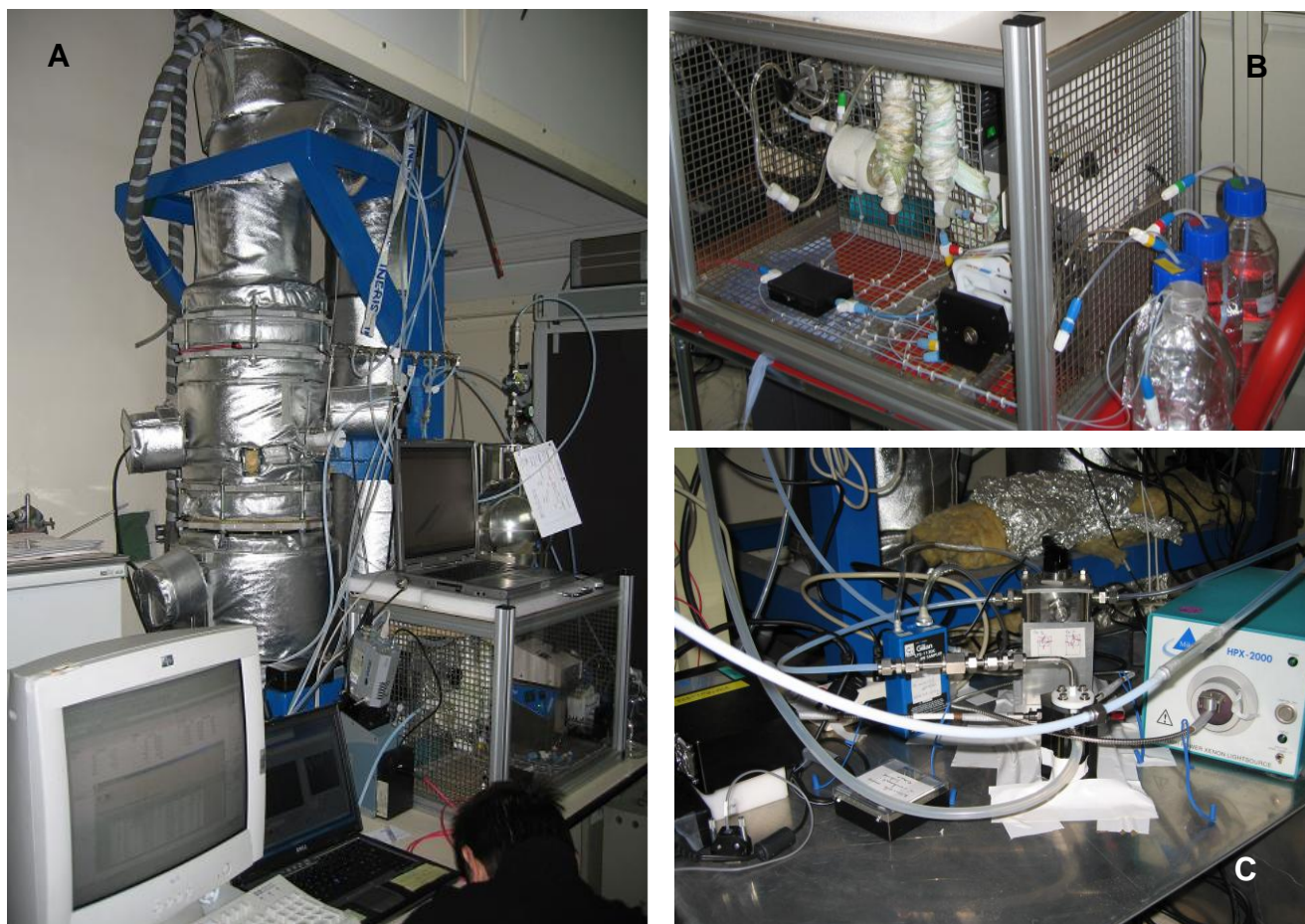


Figure 12 : Photographie du dispositif expérimental. A : chambre d'exposition de l'INERIS, B : appareil développé par l'IRCE Lyon, C : appareil développé par le CEA.

### 3.2 RESULTATS DES METHODES NORMALISEES

En accord avec l'étude précédente (Chiappini 2007)<sup>3</sup>, les mesures sur les six tubes Radiello® et les deux tubes Sep-Pack étant **constamment reproductibles**, quelles que soient les conditions expérimentales, la moyenne sur l'ensemble des six Radiello® d'une part et sur les deux Sep-Pack d'autre part sera donnée dans les résultats qui suivent. Par ailleurs, sur 48 heures d'exposition des tubes Radiello® dans la chambre, en général au minimum quatre séries de prélèvement sur deux cartouches Sep-Pack par jour sont réalisés sur plusieurs heures pour couvrir toute la période d'exposition des tubes passifs et assurer une comparaison cohérente des résultats. La moyenne des concentrations obtenues par exposition des six cartouches Radiello® est comparée à la moyenne des concentrations obtenues par les quatre séries de deux prélèvements par Sep-pack.

<sup>3</sup> disponible sur le site du LCSQA : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-formaldehyde>



### 3.2.1 RESULTATS EN CONDITIONS DITES BASSES

Le tableau ci-dessous présente les moyennes des concentrations en chaque aldéhyde mesurées par Sep-Pack et Radiello® ainsi que les concentrations générées dans la chambre et l'écart observé entre les deux types de technique.

Tableau 1 : Concentrations mesurées pendant 48 h sur la chambre d'exposition par cartouches Radiello® et Sep-Pack en conditions de concentration dites basses (1<sup>er</sup> essai mai 2008).

	Consigne (~ µg m <sup>-3</sup> )	Sep-Pack (µg m <sup>-3</sup> )	Radiello® (µg m <sup>-3</sup> )	Rapport mesure / blanc Radiello®	Ecart Sep-Pack - Radiello® (%)
<b>Formaldéhyde</b>	<b>10</b>	<b>8.0</b>	<b>6.7</b>	<b>5.3</b>	<b>17.2%</b>
Acétaldéhyde	15	9.9	3.7	6.6	90.8%
Propanal	19	4.0	6.2	-	-42.7%
Butanal	24	21.3	110.2	-	-135.2%
Pentanal	28	19.4	44.6	-	-78.6%
Hexanal	33	20.5	49.1	-	-82.1%
Benzaldéhyde	35	10.0	3.7	-	92.0%

En ce qui concerne la mesure du formaldéhyde seulement, les résultats obtenus sont en bon accord avec la concentration mesurée par Sep-Pack. Cependant, le rapport mesure sur blanc de 5.3 est toujours trop élevé. Conformément à ce qui avait été défini dans le précédent rapport (Chiappini 2007)<sup>4</sup>, il conviendrait, pour une mesure correcte, de fixer un ratio « mesure/blanc » de 10). Comme cela avait été mesuré pour des durées d'exposition de 8 heures, ce ratio est encore trop élevé. Les autres aldéhydes présentent les mêmes écarts entre actif et passif que ceux observés en 2007 excepté l'acétaldéhyde qui présente un écart anormalement élevé de 90 %.

<sup>4</sup> disponible sur le site du LCSQA : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-formaldehyde>

Tableau 2 : Concentrations mesurées pendant 48 h sur la chambre d'exposition par cartouches Radiello® et Sep-Pack en conditions de concentration dites basses (2<sup>ème</sup> essai octobre 2008).

	Consigne (~ µg m <sup>-3</sup> )	Sep-Pack (µg m <sup>-3</sup> )	Radiello® (µg m <sup>-3</sup> )	Rapport mesure / blanc Radiello®	Ecart Sep-Pack - Radiello® (%)
<b>Formaldéhyde</b>	<b>10</b>	<b>7.5</b>	<b>11.4</b>	<b>16</b>	<b>-41.4%</b>
Acétaldéhyde	15	7.6	5.5	16	31.3%
Propanal	19	4.2	9.6	-	-77.7%
Butanal	24	23.6	175.9	-	-153.6%
Pentanal	28	26.3	72.9	-	-94.1%
Hexanal	33	24.1	89.6	-	-115.2%
Benzaldéhyde	35	12.3	9.8	-	22.8%

Bien que le ratio mesure/blanc soit élevé, trois fois plus que lors de l'essai précédent, l'écart entre la mesure du formaldéhyde par tube actif et passif est supérieur, de l'ordre de 40 %. IL nous est difficile à ce jour d'expliquer ces observations.

### 3.2.2 RESULTATS EN CONDITIONS DITES HAUTES

De même, les tableaux ci-dessous présentent les résultats en conditions de concentration en formaldéhyde « hautes ».

Tableau 3 : Concentrations mesurées pendant 48 h sur la chambre d'exposition par cartouches Radiello® et Sep-Packs en condition de concentration dites hautes (1<sup>er</sup> essai mai 2008).

	Consigne (~ µg m <sup>-3</sup> )	Sep-Pack (µg m <sup>-3</sup> )	Radiello® (µg m <sup>-3</sup> )	Rapport mesure / blanc Radiello®	Ecart Sep-Pack - Radiello® (%)
<b>Formaldéhyde</b>	<b>20</b>	<b>16.8</b>	<b>17.9</b>	<b>14.7</b>	<b>-7.0%</b>
Acétaldéhyde	29	18.8	7.7	15.9	84.4%
Propanal	39	8.4	13.6	-	-46.7%
Butanal	48	51.1	298.0	-	-141.5%
Pentanal	57	59.4	132.6	-	-76.2%
Hexanal	67	57.4	183.1	-	-104.6%
Benzaldéhyde	71	32.9	22.6	-	37.0%

Tableau 4 : Concentrations mesurées pendant 48 h sur la chambre d'exposition par cartouches Radiello® et Sep-Pack en conditions de concentration dites hautes (2<sup>ème</sup> essai octobre 2008).

	Consigne (~ µg m <sup>-3</sup> )	Sep-Pack (µg m <sup>-3</sup> )	Radiello® (µg m <sup>-3</sup> )	Rapport mesure / blanc Radiello®	Ecart Sep-Pack - Radiello® (%)
<b>Formaldéhyde</b>	<b>25</b>	<b>27.7</b>	<b>32.7</b>	<b>52.3</b>	<b>-16.7%</b>
Acétaldéhyde	36	26.9	14.5	34.3	59.6%
Propanal	49	14.8	27.6		-60.4%
Butanal	60	86.5	520.1		-143.0%
Pentanal	71	101.9	229.7		-77.1%
Hexanal	84	102.3	311.4		-101.1%
Benzaldéhyde	89	75.9	45.5		50.2%

Dès lors que les concentrations en formaldéhyde sont de l'ordre d'une vingtaine de micro grammes par mètre cube, le ratio mesure sur blanc atteint la valeur de 15, supérieur au critère de qualité 10 fixé. L'écart entre les concentrations mesurées par les deux méthodes en est même amélioré puisque la mesure par tubes passifs ne surestime que de quelques pourcents la concentration mesurée par Sep-Pack. Notons que les écarts obtenus pour les autres aldéhydes sont compris entre - 40 et + 150 %. Pour tenter d'interpréter ces observations, les écarts obtenus pour chaque type de méthode de prélèvement par rapport à la concentration de consigne générée dans la chambre sont considérés :

Tableau 5 : Ecart entre les concentrations en aldéhydes mesurées pour chaque méthode, active et passive par rapport à la concentration de consigne générée dans la chambre (essai mai 2008). En gras, les écarts du même ordre de grandeur pour chaque méthode, en bleu, les écarts significatifs pour une méthode.

	Ecart Sep-Pack - consigne (%)	Ecart Radiello® - consigne (%)
Formaldéhyde	<b>18.2%</b>	<b>11.2%</b>
Acétaldéhyde	43.6%	117.2%
Propanal	<b>128.2%</b>	<b>95.7%</b>
Butanal	-6.3%	-144.5%
Pentanal	-3.6%	-79.2%
Hexanal	15.0%	-93.3%
Benzaldéhyde	<b>73.0%</b>	<b>103.0%</b>

En ce qui concerne le formaldéhyde, les écarts sont faibles pour les deux méthodes, ce qui confirme les observations précédentes et le bon accord entre les deux techniques de prélèvement. Parmi les autres aldéhydes, deux présentent des écarts anormalement élevés pour les deux méthodes, le propanal et le benzaldéhyde, suggérant un problème analytique. Les quatre autres aldéhydes, acétaldéhyde, butanal, pentanal et hexanal,

présentent des concentrations anormalement élevées uniquement pour le prélèvement par méthode passive suggérant à nouveau une mauvaise définition des débits de prélèvement de ces composés, pour les concentrations étudiées.

### 3.3 RESULTATS DES METHODES D'ANALYSE EN CONTINU

Au cours des essais menés au mois de mai sur la chambre d'exposition de l'INERIS, en plus des méthodes de prélèvements normalisées actives et passives, deux appareils de mesure colorimétrique du formaldéhyde en continu ont été testés, l'une basée sur une détection par fluorescence (CEA - Saclay), l'autre sur une détection UV (IRCE-Lyon). Les appareils ont été exposés aux deux concentrations, basses et hautes.

#### 3.3.1 RESULTATS EN CONDITIONS DITES BASSES

Les essais en conditions basses ont été menés pendant 48 heures du 21/05/08 au 23/05/08. Les Radiellos® ont été exposés dans la chambre sur toute cette période et la concentration donnée correspond à une moyenne sur les 48 heures. Sur toute cette période d'exposition, des cartouches Sep-Pack ont été prélevées sur la chambre deux fois par jour. L'appareil de l'IRCE donne une mesure du formaldéhyde toutes les 5 minutes alors que celui du CEA en donne une toutes les 10 minutes.

En supposant constante la concentration en formaldéhyde dans la chambre et afin de comparer les valeurs données par chacune des techniques, la moyenne sur la journée a été calculée et est reportée dans le tableau ci-dessous.

*Tableau 6 : Moyennes des concentrations en formaldéhyde ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) données par chaque technique pour la journée du 23 mai 2008.*

Moyennes 23 mai 2008	
Radiello®	6.7
Sep Pack	8.0
IRCE	7.0
CEA	7.0
Consigne chambre	~ 8
Moyenne	7.2
Ecart type	0.6
Déviat ion standard %	8.0 %

Les mesures actives et passives ainsi que les deux analyseurs en continu de l'IRCE et du CEA présentent des résultats similaires compris entre 6.7 et 8  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Ces résultats sont présentés sur le graphique ci-dessous. Les concentrations moyennes en formaldéhyde données par chaque technique de mesure, méthode passive sur 48 heures, méthode active sur plusieurs prélèvements de quelques heures, et méthodes de mesure en continu sur la journée d'étude, sont ainsi données et comparées à l'évolution temporelle des concentrations mesurées par les techniques en continu.

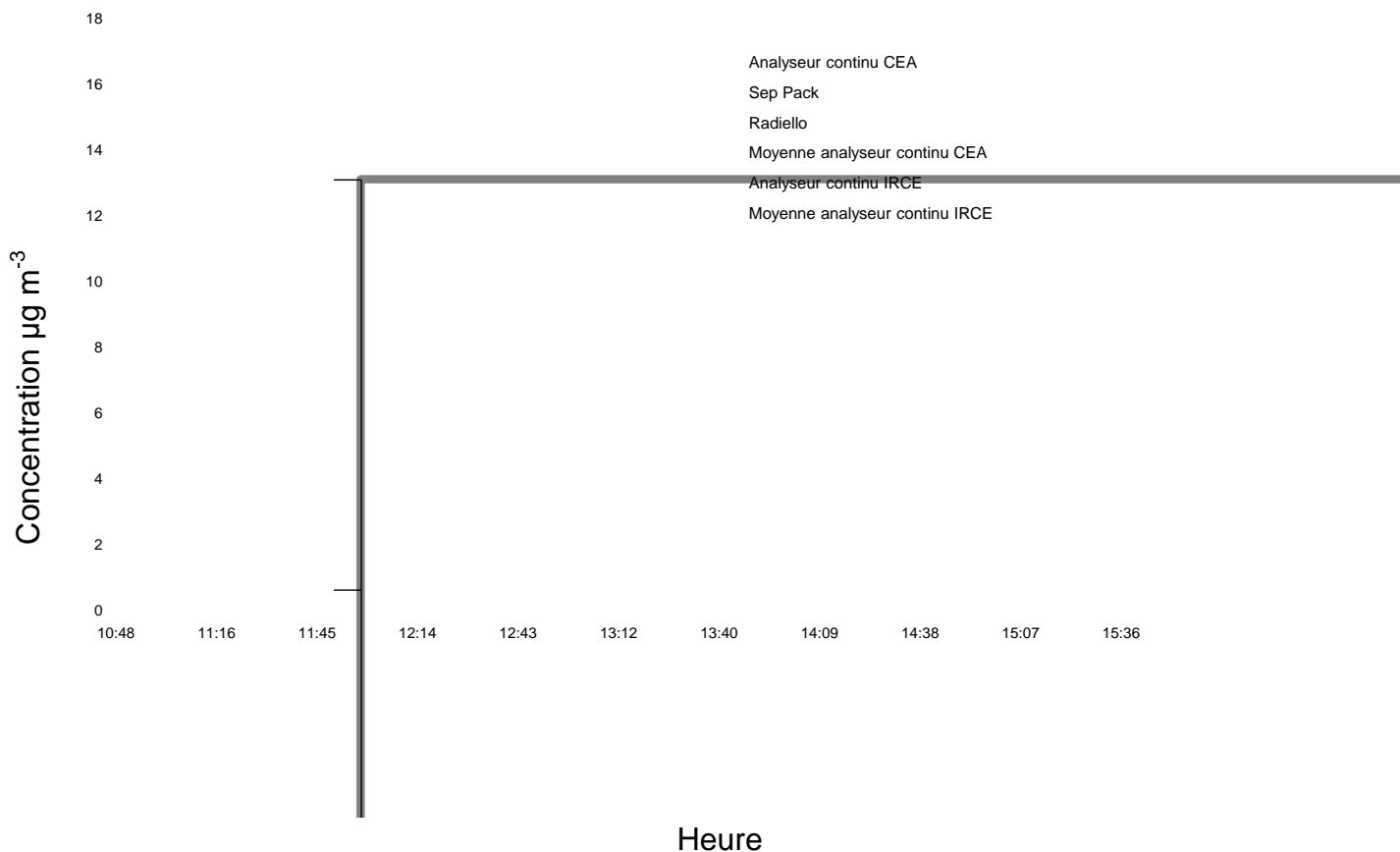


Figure 13 : Suivi des concentrations en temps réel mesurées par les analyseurs en continu du CEA et de l'IRCE Lyon comparées aux moyennes des concentrations obtenues par prélèvement sur Radiello® et sur Sep-Pack ainsi qu'aux moyennes des concentrations mesurées en continu.

L'analyseur en continu du CEA varie d'une trentaine de pourcents autour de la moyenne sur toute la journée de mesure alors que l'analyseur de l'IRCE varie d'une vingtaine de pourcent.

Au cours de cette première série de mesures, l'INTERSCAN n'était pas disponible et a par conséquent été testé au cours de la deuxième série menée au mois d'octobre.

Une description détaillée des performances de l'INTERSCAN et de ses conditions d'utilisation est donnée en annexe, seuls les résultats analytiques sont présentés ci-après.

Dans la mesure où ne disposions pas du logiciel d'enregistrement des données, l'INTERSCAN a été branché sur la chambre tout au long de l'essai exceptée la nuit. Des relevés des concentrations mesurées sur la chambre, en ppb, ont été réalisés régulièrement. La mesure s'est révélée stable sur toute la période de l'essai. Il est cependant nécessaire de faire « un blanc » de l'appareil chaque matin pour assurer la justesse des mesures. Ainsi, une **concentration stable en moyenne de  $5.5 \pm 1.1$  ppb a été mesurée sur les 48 heures d'essai, soit  $6.75 \mu\text{g m}^{-3}$ , cette concentration présentant un écart de 10 % avec la concentration mesurée par prélèvement sur cartouches Sep-Pack.**

### 3.3.2 RESULTATS EN CONDITIONS DITES HAUTES

Les essais ont été menés en « conditions hautes » du 27 au 29 mai 2008 selon le même mode opératoire que les essais en « conditions basses » présentés précédemment. Les résultats présentés correspondent aux mesures effectuées le 27 mai, jour d'introduction des tubes passifs dans la chambre. Le graphique ci-dessous présente ainsi les concentrations en formaldéhyde mesurées par la méthode active avant et après l'introduction des tubes, par la méthode passive sur les 48 heures d'exposition, par les techniques en continu tout au long de la journée.

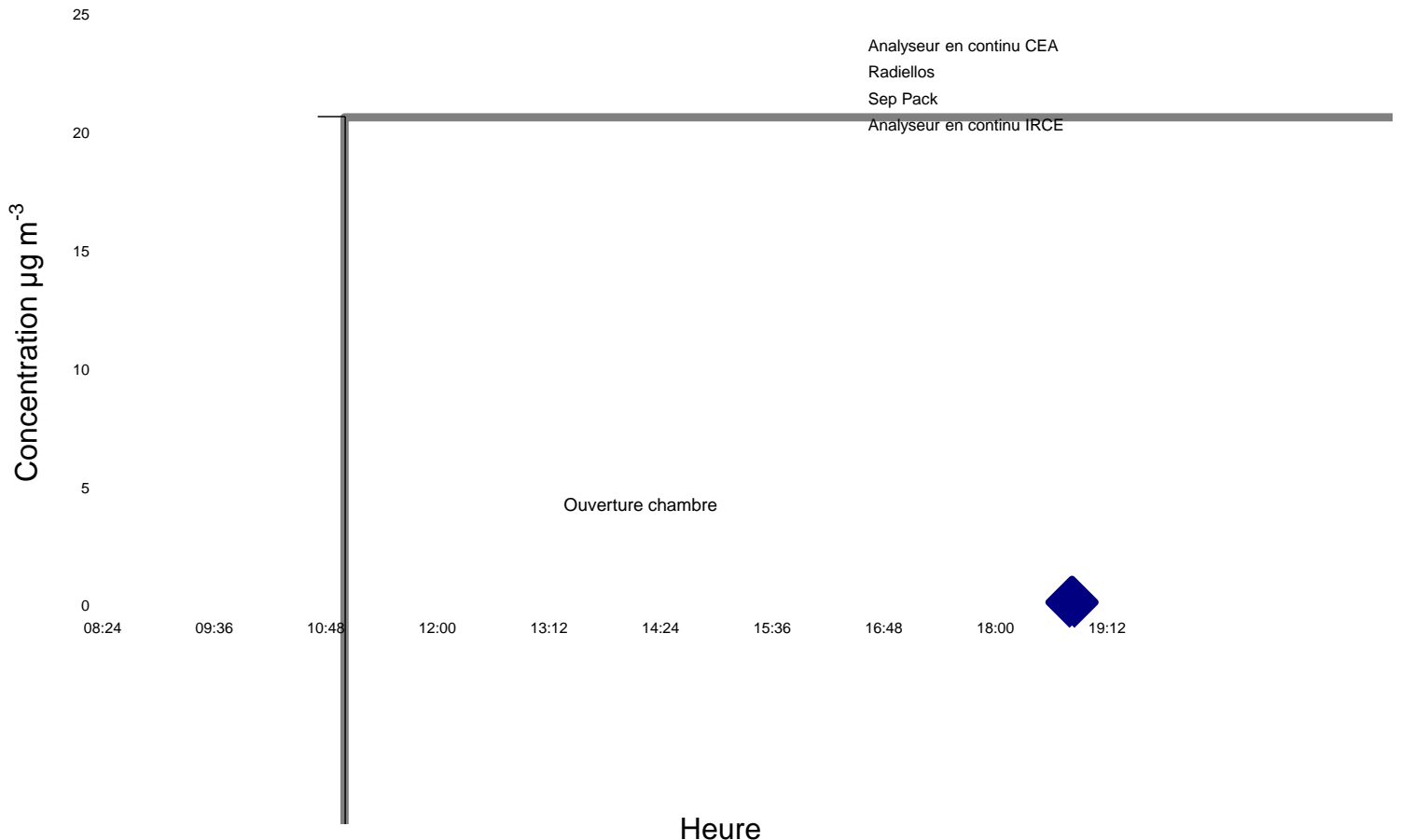


Figure 14 : Suivi des concentrations en temps réel mesurées par les analyseurs en continu du CEA-Saclay et de l'IRCE Lyon comparées aux moyennes des concentrations obtenues par prélèvement sur Radiello® et sur Sep-Pack, en chambre d'exposition.

Une diminution de la concentration en formaldéhyde peut être remarquée quelle que soit la technique de mesure lors de l'ouverture de la chambre pour y introduire les tubes passifs. La réponse de l'analyseur du CEA à cette diminution est immédiate alors que celle de l'analyseur de l'IRCE semble décalée d'une heure. Ce décalage peut s'expliquer d'une part par le temps de réponse de vingt minutes de l'appareil et d'autre part par un effet mémoire évalué à une trentaine de minutes.

Tableau 7 : Comparaison des résultats de mesure des méthodes active et en continu avant et après ouverture de la chambre d'exposition. <sup>1</sup> Concentrations moyennes mesurées par chaque appareil sur la période de prélèvement, <sup>2</sup> Moyenne des concentrations mesurées par tous les appareils

<b>Avant ouverture chambre</b>						
	CEA	IRCE	Sep Pack	Moyenne <sup>2</sup>	écart type	Déviati on standard
Moyennes ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) <sup>1</sup>	15.8	18.0	16.8	16.9	1.1	6.7%
écart / Sep Pack	6.0%	-7.3%				
<b>Après ouverture chambre</b>						
	CEA	IRCE	Sep Pack	Moyenne <sup>2</sup>	écart type	Déviati on standard
Moyennes ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) <sup>1</sup>	12.1	12.2	14.3	12.9	1.3	9.7%
écart / Sep Pack	16.8%	15.9%				

Les concentrations mesurées par les deux analyseurs et les mesures sur Sep-Pack en continu sont comparables. La déviation standard sur l'ensemble des mesures est meilleure que dans les conditions basses.

La concentration en formaldéhyde mesurée, abaissée par l'ouverture de la chambre, retrouve son niveau initial ainsi que le montrent les prélèvements menés sur Sep-Pack le 28 mai, le lendemain.

Contrairement aux essais en conditions basses, l'INTERSCAN n'a pu être testé sur les 48 heures de mesure mais uniquement au cours de mesures ponctuelles le 1<sup>er</sup> et le deuxième jour. Des campagnes de mesure en conditions réelles nécessitant l'emploi de cet analyseur étaient en effet menées en parallèle de la campagne en chambre d'exposition. Ces mesures n'ont donc pas permis de vérifier une seconde fois la stabilité de la mesure par l'INTERSCAN mais ont néanmoins à nouveau révélé un bon accord avec les mesures sur cartouches actives

**Une moyenne de 22.5 ppb sur les quelques mesures ponctuelles réalisées sur la chambre a ainsi été mesurée soit  $26.9 \mu\text{g m}^{-3}$ , valeur très proche de la moyenne de  $27.6 \mu\text{g m}^{-3}$  mesurée par Sep-Pack.**

### 3.4 CONCLUSION DES ESSAIS EN CHAMBRE D'EXPOSITION

#### Les méthodes normalisées

Quatre essais en chambre d'exposition ont été menés, deux en conditions dites basses (concentration en formaldéhyde de l'ordre de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et deux en conditions dites hautes (concentration en formaldéhyde de l'ordre de  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ ), tous sur 48 heures d'exposition. Les résultats des essais menés en condition basse, lorsque la concentration en formaldéhyde est inférieure à  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  sont toujours affectés, même pour 48 heures d'exposition, de niveaux mesure / blanc trop faibles. Ce n'est pas le cas à  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  où les ratios sont supérieurs à la valeur de 10 garantissant une mesure fiable et les écarts avec la mesure sur tubes actifs faibles. Une amélioration par rapport aux essais menés en 2007 sur huit heures d'exposition est ainsi notable (Chiappini 2007)<sup>15</sup>.

*Tableau 8 : Résumé des quatre essais en chambre d'exposition. Pour les écarts Sep-Pack – Radiello® des autres aldéhydes sont données la valeur la plus haute, la valeur la plus basse et la moyenne des valeurs absolue des écarts entre parenthèse.*

	Rapports mesure / blanc Radiello®	Ecarts Sep-Pack – Radiello® Formaldéhyde (%)	Ecarts Sep-Pack – Radiello® autres aldéhydes (%)
Conditions basses - 1	5.3	17.2	-135.2 – 92.3 (76.9)
Conditions basses - 2	16	-41.4	-153.6 – 31.3 (76.9)
Conditions hautes - 1	14.5	-7.0	-141.5 – 84.4 (71.1)
Conditions hautes - 2	52.3	-16.7	-142.9 – 59.6 (72.6)

Cependant les écarts entre la mesure passive et la mesure active atteignent des valeurs importantes pour les autres aldéhydes étudiés suggérant, comme au terme des essais de 2007, une maîtrise partielle des paramètres susceptibles d'influer sur le débit de prélèvement des tubes passifs..

#### Les méthodes d'analyse en continu

Deux essais en chambre d'exposition ont été menés, l'un en conditions dites basses (concentration en formaldéhyde de l'ordre de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et l'autre en conditions dites hautes (concentration en formaldéhyde de l'ordre de  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ ), tous simultanément à l'exposition des tubes Radiello® sur 48 heures et au prélèvement sur cartouches Sep-Pack.

<sup>5</sup> 1 disponible sur le site du LCSQA : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-formaldehyde>



De manière générale, les deux appareils mesurent des concentrations comparables à celles mesurées par prélèvement actif et ont démontré leur capacité à suivre des variations de concentrations comme les diminutions générées par l'ouverture de la chambre d'exposition. Il est important de noter que ce **suivi temporel et la réactivité de réponse aux variations de concentrations sont tributaires des temps de réponse et des effets mémoires** des appareils.

## **4. PARTIE 3 : ESSAIS EN ATMOSPHERE REELLE**

Au terme des tests en atmosphère simulée, les techniques de mesures du formaldéhyde ont été testées en atmosphère réelle, dans différents environnements intérieurs, bureau, pièces de maison diverses, et dans différentes conditions reproduisant des activités domestiques courantes.

Une première série de mesures a été menée dans un bureau de l'INERIS en mettant en œuvre les deux méthodes normalisées (mesure passive sur tube Radiello® et mesure active sur cartouches Sep-pack) et les deux techniques de mesure en continu développées par l'IRCE et le CEA.

Une deuxième série de mesures mettant en œuvre les deux techniques normalisées et l'INTERSCAN a été menée dans plusieurs pièces (bureau, salon, cuisine...) de deux maisons différentes.

### **4.1 MESURES DANS UN BUREAU**

#### **4.1.1 PRESENTATION DU SITE ET METHODOLOGIE**

Les quatre moyens de mesure, tubes actifs et passifs, deux analyseurs, ont été installés dans un bureau de l'INERIS (Figure 15) le 28 mai 2008 au matin 9h00 alors que la porte en avait été fermée le 27 au soir vers 18 heures. La méthodologie est la même que pour les essais en atmosphère simulée. Les tubes passifs sont exposés pendant 48 heures alors que des prélèvements sur cartouches Sep-Pack sont réalisés sur plusieurs heures pour couvrir toute la période d'exposition des tubes passifs et assurer une comparaison cohérente des résultats. Les analyseurs ont mesuré les concentrations en formaldéhyde uniquement au cours de la première journée d'exposition des Radiellos®. Les premières heures des mesures, les fenêtres et portes sont restées fermées jusqu'à ce que les conditions dans le bureau deviennent difficilement supportables pour les opérateurs, en raison de la température élevée, du bruit et probablement des concentrations en COVs.



*Figure 15 : Dispositifs de prélèvement et de mesure du formaldéhyde dans un bureau de l'INERIS.*

#### **4.1.2 RESULTATS DES METHODES NORMALISEES**

Les prélèvements sur cartouches Sep-Pack réalisés avant et après ouverture de la porte du bureau révèlent une diminution des concentrations en formaldéhyde de près de 60 % liée au renouvellement d'air du bureau initié par l'ouverture de la porte. La moyenne des concentrations mesurées par Sep-Pack est calculée en pondérant les concentrations mesurées sur chaque tube par le temps de prélèvement, la concentration en aldéhydes n'étant pas constante dans le bureau.

La concentration moyenne ainsi déterminée est comparée à la concentration mesurée par les tubes passifs exposés 48 heures. Les résultats sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Concentrations mesurées pendant 48 h dans un bureau par cartouches Radiello® et Sep-Packs.

	Sep-Pack ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Radiello® ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Rapport mesure / blanc Radiello®	Ecart Sep-Pack - Radiello® (%)
<b>Formaldéhyde</b>	<b>27.9</b>	<b>22.2</b>	<b>16.9</b>	<b>22.5</b>
Acétaldéhyde	7.7	6.2	12.5	21.1
Propanal	1.4	2.1	-	-40.1
Butanal	1.2	6.0	-	-132.2
Pentanal	1.6	1.0	-	46.0
Hexanal	3.0	2.9	-	3.4
Benzaldéhyde	2.5	1.2	-	67.2

En ce qui concerne les concentrations mesurées en formaldéhyde et acétaldéhyde par les méthodes active et passive, les écarts, de l'ordre d'une vingtaine de pourcents, sont corrects et inférieurs aux écarts de l'ordre d'une trentaine à une quarantaine de pourcents observés lors des mesures réalisées dans un supermarché en 2007, sur 8 et 24 heures (Chiappini 2007)<sup>6</sup>. Par ailleurs, notons que pour ce temps d'exposition et les niveaux de concentrations en aldéhydes, le ratio mesure sur blanc est supérieur à la valeur de 10 conseillée pour une mesure valide.

#### 4.1.3 RESULTATS DES METHODES D'ANALYSE EN CONTINU

Le suivi en continu assuré par les deux analyseurs, comparé aux concentrations mesurées par tubes Sep-Pack est présenté sur le graphique ci-dessous :

<sup>6</sup> disponible sur le site du LCSQA : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-formaldehyde>

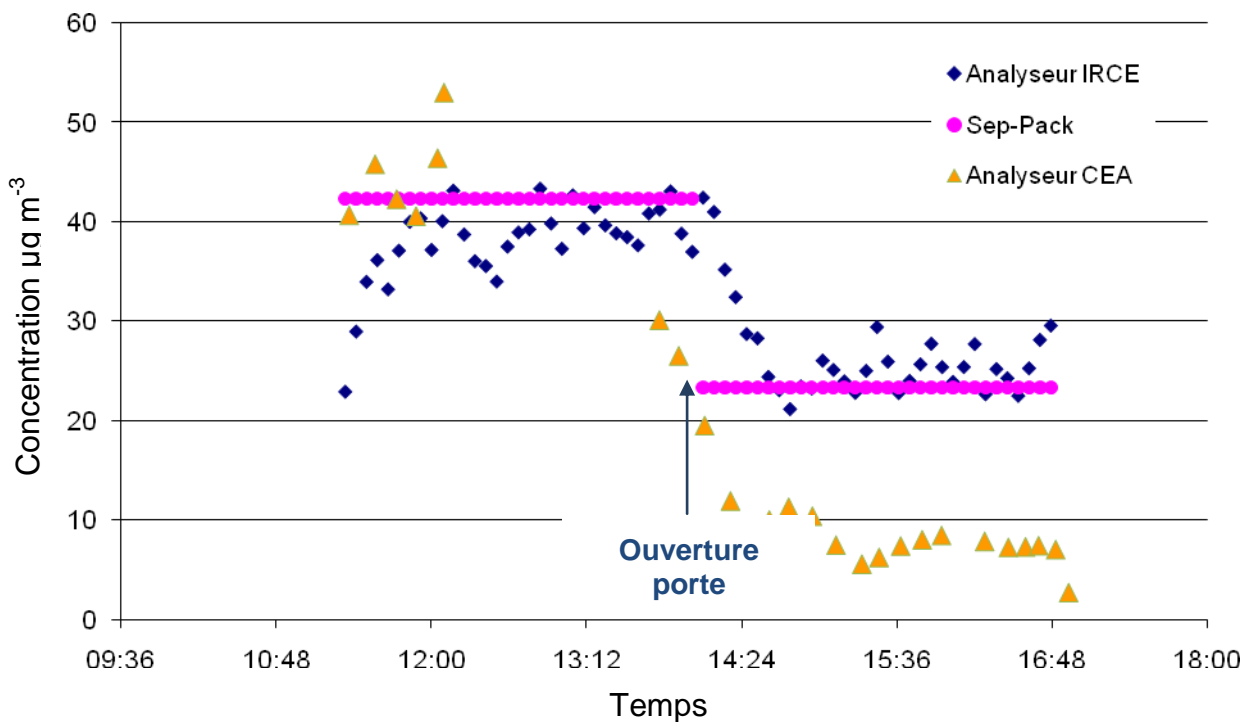


Figure 16 : Suivi des concentrations en temps réel mesurées par les analyseurs en continu du CEA et de l'IRCE Lyon comparées aux moyennes des concentrations obtenues par prélèvement sur Sep-Pack, dans un bureau.

Les deux analyseurs présentent le même profil suivant la décroissance de concentration en formaldéhyde après ouverture de la porte du bureau. Pour le niveau de concentration le plus haut, avant ouverture de la porte, les résultats donnés par chaque technique sont comparables ainsi que le montre la Figure 16 et la déviation standard de 6 % donnée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10 : Comparaison des résultats de mesure des méthodes active et en continu avant et après ouverture de la porte du bureau. <sup>1</sup> Concentrations moyennes mesurées par chaque appareil sur la période de prélèvement, <sup>2</sup> Moyenne des concentrations mesurées par tous les appareils..

<b>Avant ouverture porte</b>						
	CEA	IRCE	Sep Pack	Moyenne <sup>2</sup>	écart type	Déviati on standard
Moyennes ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) <sup>1</sup>	39.1	38.0	42.3	39.8	2.2	6 %
écart / Sep Pack	8 %	11 %				
<b>Après ouverture porte</b>						
	CEA	IRCE	Sep Pack	Moyenne <sup>2</sup>	écart type	Déviati on standard
Moyennes ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) <sup>1</sup>	7.9	26.7	23.4	19.3	10.1	52 %
écart / Sep Pack	25 %	-3 %				

Pour les concentrations plus faibles, après ouverture de la porte, les mesures Sep-Pack et de l'analyseur de l'IRCE sont toujours en bon accord. L'analyseur du CEA sous-estime en revanche les concentrations en formaldéhyde de 25 % par rapport à la mesure active. Cette sous-estimation peut s'expliquer par des effets mémoire liés à l'humidité. En effet, au cours des quelques heures de prélèvement avec la porte fermée, l'humidité relative était de 60 %. Cependant, l'analyseur CEA fonctionnant par exposition dynamique, la couche sensible ne sèche pas lors d'expositions courtes. La baisse de l'humidité relative entraîne donc une sous-estimation des concentrations en formaldéhyde mesurées.

Ainsi, en prenant en compte cet artefact et considérant que l'humidité est restée constante et égale à 60 % dans le capteur, la concentration moyenne mesurée dans l'après-midi de  $21.37 \mu\text{g m}^{-3}$ , est du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées par l'analyseur du IRCE et les Sep-Pack.

Notons que des tests récents employant du  $\text{CaCl}_2$  ont permis de palier aux inconvénients liés à la l'humidité et de travailler dans des atmosphères contenant jusqu'à 95 % d'humidité relative.

## 4.2 MESURES DANS DIFFERENTES PIECES DE MAISONS RESIDENTIELLES

### 4.2.1 PRESENTATION DES SITES ET METHODOLOGIE

Deux maisons ont été choisies pour mener cette campagne. L'une est située au premier étage d'une résidence de deux étages donnant d'une part sur une cour intérieure d'autre part sur une voie de circulation. Cette maison sera identifiée dans la suite de ce rapport par « MAISON 1 ». L'autre maison, au bout d'une impasse, est une maison individuelle de deux étages équipée d'un garage en sous-sol et d'un jardin. Elle sera appelée « MAISON 2 » par la suite.



**MAISON 1** : Les prélèvements y ont été réalisés dans deux pièces différentes, le salon sur lequel donne directement une cuisine américaine, et un bureau. Des meubles neufs principalement en bois aggloméré avaient été installés dans le salon et la cuisine deux mois avant les mesures alors que dans le bureau se trouvent des meubles « anciens ». Les deux pièces, salon et bureau, donnent sur la rue.

Quatre tubes Radiello® ainsi qu'un blanc ont été exposés pendant 48 heures dans les deux pièces alors que plusieurs prélèvements sur cartouches Sep-Pack ont été réalisés pour couvrir toute la période d'exposition. Des mesures ponctuelles avec l'analyseur en continu INTERSCAN ont également été réalisées.

*Figure 17 : Dispositifs de prélèvement et de mesure du formaldéhyde dans la MAISON 1.*

**MAISON 2** : Les prélèvements par cartouches Radiello® et Sep-Pack ont été réalisés dans le salon, pendant 48 heures ainsi que des mesures avec l'INTERSCAN. Ce dernier a également été utilisé dans différentes pièces de la maison, à l'extérieur et dans des conditions d'activités domestiques quotidiennes pour en évaluer la capacité à mesurer des concentrations en formaldéhyde directement liées à des actions ponctuelles (repassage, lavage de vitres...). Les meubles présents dans les pièces peuvent être qualifiés « d'anciens » par opposition aux meubles neufs en bois agglomérés installés dans le salon de la MAISON 1.

#### 4.2.2 RESULTATS DES METHODES NORMALISEES (MAISON 1 ET 2)

Les tableaux ci-dessous donnent les résultats comparatifs des mesures des aldéhydes dans les deux pièces de la MAISON 1 et dans le salon de la MAISON 2 par tubes actifs et passifs.

*Tableau 11 : Concentrations mesurées pendant 48 h dans le bureau de la MAISON 1 par cartouches Radiello® et Sep-Packs.*

	Sep-Pack ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Radiello® ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Rapport mesure / blanc Radiello®	Ecart Sep-Pack - Radiello® (%)
<b>Formaldéhyde</b>	<b>41.1</b>	<b>39.4</b>	<b>29.8</b>	<b>1.1%</b>
Acétaldéhyde	7.0	33.0	49.4	-32.6%
Propanal	34.6	7.5	-	32.1%
Butanal	12.4	17.2	-	-8.1%
Pentanal	30.2	14.1	-	18.2%
Hexanal	15.9	55.8	-	-27.8%
Benzaldéhyde	27.4	1.7	-	44.2%

Tableau 12 : Concentrations mesurées pendant 48 h dans le salon de la MAISON 1 par cartouches Radiello® et Sep-Packs.

	Sep-Pack ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Radiello® ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Rapport mesure / blanc Radiello®	Ecart Sep-Pack - Radiello® (%)
<b>Formaldéhyde</b>	<b>37.8</b>	<b>38.6</b>	<b>28.1</b>	<b>-0.5%</b>
Acétaldéhyde	33.5	32.8	49.5	0.6%
Propanal	5.9	9.5	-	-11.5%
Butanal	3.8	21.5	-	-35.0%
Pentanal	7.2	18.1	-	-21.6%
Hexanal	22.5	64.9	-	-24.2%
Benzaldéhyde	4.5	2.9	-	10.3%

Tableau 13 : Concentrations mesurées pendant 48 h dans le salon de la MAISON 2 par cartouches Radiello® et Sep-Packs.

	Sep-Pack ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Radiello® ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Rapport mesure / blanc Radiello®	Ecart Sep-Pack - Radiello® (%)
<b>Formaldéhyde</b>	<b>51.3</b>	<b>57.6</b>	<b>42.4</b>	<b>-2.9%</b>
Acétaldéhyde	11.2	9.3	13.0	4.8%
Propanal	1.8	3.8	-	-17.5%
Butanal	1.1	12.4	-	-41.9%
Pentanal	1.5	4.5	-	-25.7%
Hexanal	4.5	14.6	-	-26.3%
Benzaldéhyde	1.3	1.3	-	-0.5%

Les résultats donnés par les tubes actifs et passifs dans les deux pièces de la MAISON 1 et dans la MAISON 2 sont comparables pour l'ensemble des aldéhydes, contrairement à ce qui a été observé jusqu'à présent, lors des essais terrain 2007 dans un centre commercial (Chiappini 2007)<sup>7</sup> et lors des essais en chambre d'exposition 2008 (Tableau 3, Tableau 4 et Tableau 9). Dans le cas de la mesure du formaldéhyde, **les écarts sont particulièrement faibles, de l'ordre de 1 %**, et inférieurs aux écarts mesurés en chambre d'exposition pour des niveaux de concentration similaires (Tableau 3 et Tableau 4). Les résultats les plus surprenants concernent les aldéhydes pour lesquels quels que soient le temps d'exposition, le ratio mesure/blanc ou le lieu de prélèvement, les écarts entre mesure active et passive atteignaient toujours des valeurs de l'ordre de la centaine de pourcents en particulier pour les butanal, pentanal et hexanal.

<sup>7</sup> disponible sur le site du LCSQA : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-formaldehyde>



La différence majeure existant entre les pièces des deux maisons d'une part et le supermarché et la chambre d'exposition d'autre part, réside en la vitesse du vent dans l'environnement d'exposition.

En effet, alors qu'une vitesse de vent est maintenue en permanence dans la chambre d'exposition pour assurer une homogénéisation correcte de l'atmosphère et qu'un système de ventilation était en fonctionnement au supermarché pour garantir un renouvellement correct de l'air, les mouvements d'air dans les pièces de mesure des maisons 1 et 2 ne sont dus qu'au mouvement des personnes y vivant. D'après les habitants des maisons, les fenêtres n'ont pas été ouvertes pendant la période d'exposition.

Le cas des prélèvements dans un bureau de l'INERIS (paragraphe 4.1.2) peut être considéré comme un cas « à part » pour lequel la comparaison entre les mesures actives et passives est plus délicate en raison du changement brusque des niveaux de concentration liés à l'ouverture de la porte et aux probables mouvements d'air liés à la présence en permanence des deux personnes faisant fonctionner les analyseurs en continu dans le bureau.

Ainsi, la vitesse du vent pourrait expliquer les différences observées entre les essais réalisés dans les maisons et ceux réalisés en chambre et dans les supermarchés.

En effet, l'influence de la vitesse du vent sur le débit d'échantillonnage des tubes passifs en affectant le débit de diffusion a été démontré par plusieurs études portant notamment sur le prélèvement du NO<sub>2</sub> (Gair et al. 1995; Sekine et al. 2008) ou des benzène, toluène, ethylbenzène et xylène (Pennequin-Cardinal 2005).

Le transfert de masse du polluant considéré, en l'occurrence le formaldéhyde, peut être perturbé par les mouvements d'air à la surface du tube résultant en des artefacts négatifs lorsque la vitesse du vent est trop faible, positifs lorsqu'elle est trop forte.

Il serait par conséquent intéressant de tester l'influence de ce paramètre environnemental sur le débit de prélèvement du formaldéhyde sur le tube Radiello®.

Ces premières conclusions suggèrent ce qui est communément acquis qui l'utilisation des tubes passifs en air intérieur de type logement ne pose pas de difficultés majeures. Il conviendrait ainsi de distinguer deux types d'environnements intérieurs : les logements où il est possible de considérer qu'il n'y a pas de mouvements d'air importants et ceux où ces mouvements sont plus complexes et rendent l'utilisation des tubes passifs plus aléatoire.

#### **4.2.3 RESULTAT DES METHODES D'ANALYSE EN CONTINU (MAISON 1)**

Ponctuellement au cours des prélèvements dans les pièces de la maison 1, des mesures de formaldéhyde à l'aide de l'INTERSCAN ont été réalisées, le matin et le soir, lors du changement des tubes actifs.

Il est donc important de préciser que le Tableau 14 met en parallèle des valeurs issues de mesures ponctuelles prises avec l'INTERSCAN et de mesure sur plusieurs heures prises avec des tubes actifs. Leur comparaison n'en reste pas moins pertinente si l'on suppose la concentration en formaldéhyde constante dans les pièces objet de l'étude.



Tableau 14 : Comparaison des concentrations en formaldéhyde par prélèvement actif sur Sep-Pack et avec l'INTERSCAN dans les deux pièces de la MAISON 1.

	Bureau	Salon	Salon	Bureau	Bureau	Salon
Formaldéhyde ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) mesuré par:	06/10/08	06/10/08	06-07/10/08	06-07/10/08	07/10/08	07/10/08
<b>Sep Pack</b>	26.0	34.4	38.3	43.8	44.0	38.4
<b>Interscan</b>	28.2	34.4	pas de mesures	pas de mesures	28.2	35.6
<b>Ecart Sep Pack / Interscan %</b>	8.1	0.03	-	-	43.8	7.6

Ainsi, d'une manière générale, les mesures issues des prélèvements Sep-Pack et de l'INTERSCAN sont comparables, présentant de faibles écarts de l'ordre de 1 à 8 % si l'on excepte la mesure du 07/10/08 dans le bureau.

#### 4.2.4 RESULTAT DES METHODES D'ANALYSE EN CONTINU (MAISON 2)

Comme dans la MAISON 1, des mesures ponctuelles ont été réalisées avec l'INTERSCAN au plus près des prélèvements sur Sep-Pack. La comparaison des concentrations données par les deux techniques de mesure, l'une sur quelques heures, l'autre sur quelques minutes, est présentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 15 : Comparaison des concentrations en formaldéhyde par prélèvement actif sur Sep-Pack et avec l'INTERSCAN dans le salon de la MAISON 2.

	Salon	Salon	Salon
Formaldéhyde ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) mesuré par :	08/10/2008	08-09/10/2008	09/10/2008
<b>Sep-Pack</b>	54.1	56.7	42.9
<b>Interscan</b>	46.6	pas de mesure	34.4
<b>Ecart Sep-Pack / Interscan</b>	15 %	-	22 %

Les écarts entre les deux techniques de mesure sont acceptables, de l'ordre de 20 %.

#### 4.2.5 SUIVI DES VARIATIONS DE CONCENTRATIONS EN FORMALDEHYDE PAR ANALYSE EN CONTINU (MAISON 2).

En environnement intérieur, le formaldéhyde est émis en continu par toutes sortes d'éléments de décoration, des meubles, des vernis, des colles.... mais également par des sources ponctuelles liées à l'activité humaine comme le tabagisme, la cuisine, le ménage...

L'INTERSCAN a été mis en œuvre pour tenter de suivre les variations de concentrations en formaldéhyde potentiellement liées à ces activités.

Ainsi, les éventuelles émissions en formaldéhyde liées à trois types d'activités ont été évaluées avec l'INTERSCAN :

- 1- Le tabagisme (mesure réalisée en air extérieur)
- 2- Le repassage (dans le salon de la maison 2)
- 3- Le nettoyage de vitres et table (dans la cuisine de la maison 2)

Les résultats de mesure obtenus pour chaque activité sont les suivants :

- 1- Le tabagisme (mesure réalisée en air extérieur)

A proximité d'une cigarette, l'INTERSCAN se met en alarme indiquant ainsi des concentrations en formaldéhyde supérieures à  $250 \mu\text{g m}^{-3}$ .

- 2- Le repassage (dans le salon de la maison 2)

Une table à repasser a été installée dans le salon le 09 octobre 2008, jour où l'INTERSCAN mesurait des concentrations en formaldéhyde de l'ordre d'une quarantaine de microgrammes par mètre cube. L'INTERSCAN a été installé à l'une des extrémités de la table à repasser, l'entrée de prélèvement tournée vers l'activité de repassage. Lors du repassage d'un vêtement, les concentrations en formaldéhyde mesurées par l'appareil ont atteint des valeurs autour de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  pour retrouver leur niveau initial très rapidement, en quelques minutes.

En revanche, lorsque le fer à repasser est posé directement sur la table à repasser pendant quelques minutes, les concentrations en formaldéhyde atteignent alors des valeurs beaucoup plus élevées comprises entre 80 et  $90 \mu\text{g m}^{-3}$ . Cette forte augmentation pourrait être due aux émissions de la mousse protégeant la table lorsqu'elle est chauffée.

### 3- Le nettoyage des vitres et table (dans la cuisine de la maison 2)

La concentration en formaldéhyde mesurée dans la cuisine par l'INTERSCAN avant que toute activité y ait lieu était, comme dans le salon, de l'ordre d'une quarantaine de microgrammes par mètre cube. L'INTERSCAN a été posé sur la table, elle-même située devant la fenêtre fermée de la cuisine. La table a été nettoyée avec un agent nettoyant toute surface et les vitres avec un produit lave-vitre. Il a été possible, ainsi que le montre la figure ci-dessous, d'observer une augmentation des niveaux de dans la cuisine..

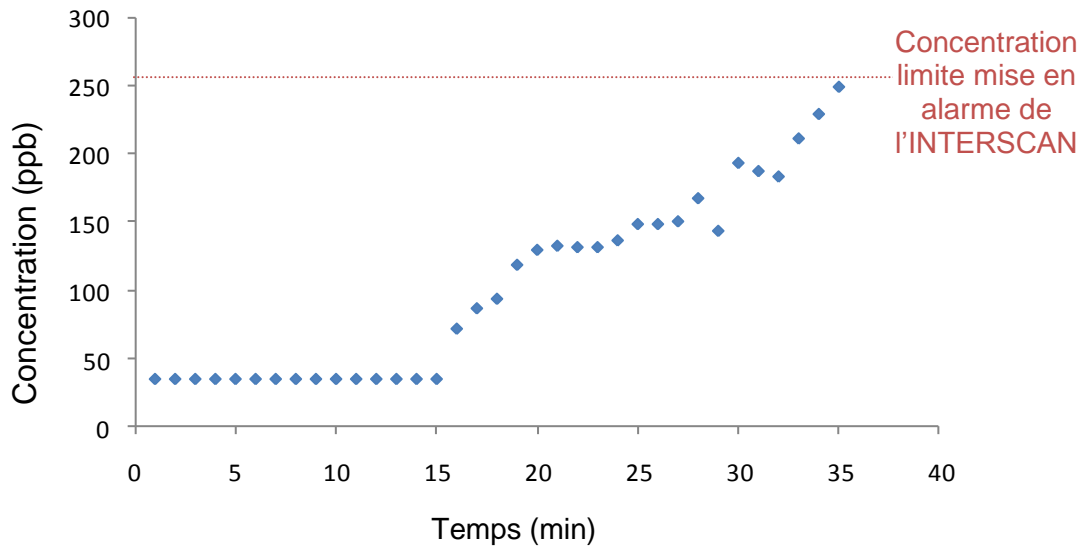


Figure 18 : Evolution des concentrations en formaldéhyde liée aux activités domestiques de nettoyage dans la cuisine de la maison 2.

### 4.3 CONCLUSION DES ESSAIS EN ATMOSPHERE REELLE

#### Les méthodes normalisées

Quatre essais ont été menés dans des environnements intérieurs différents en mettant en œuvre, sur le modèle des essais en chambre d'exposition, des mesures par prélèvement sur cartouches actives Sep-Pack et sur cartouches passives Radiello®, pendant 48 heures.

*Tableau 16 : Résumé des quatre essais en atmosphère réelle. Pour les écarts Sep-Pack – Radiello® des autres aldéhydes sont données la valeur la plus haute, la valeur la plus basse et la moyenne des valeurs absolue des écarts entre parenthèse*

	Rapport mesure / blanc Radiello®	Ecart Sep-Pack – Radiello® Formaldéhyde (%)	Ecart Sep-Pack – Radiello® autres aldéhydes (%)
Bureau	16.9	22.5	-135.2 – 92.3 (47.5)
Maison 1 - bureau	16	1.1	-153.6 – 31.3 (17.7)
Maison 1 - salon	14.5	-0.8	-141.5 – 84.4 (23.4)
Maison 2 - salon	52.3	-2.9	-142.9 – 59.6 (14.81)

Les concentrations mesurées par les deux types de techniques sont comparables, présentant des écarts très faibles pour le formaldéhyde et beaucoup plus faibles que ceux observés jusqu'à présent en chambre d'exposition (cette étude et étude 2007) et sur le terrain (supermarché – étude 2007).

La principale différence identifiée entre ces campagnes et les précédentes est la ventilation, présente dans la chambre d'exposition et le supermarché, quasi inexistante dans les quatre environnements intérieurs de la présente étude.

Il serait intéressant d'évaluer l'influence de la vitesse du vent sur le débit de prélèvement des aldéhydes sur le tube passif Radiello®.

**En conclusion, l'emploi des tubes passifs Radiello® pour la mesure du formaldéhyde en air intérieur est adapté pour des temps d'exposition de 48 heures.**

#### Les méthodes en continu

En plus des deux appareils de mesure en continu développés par le CNRS-CEA et l'IRCE de Lyon, un appareil commercial de mesure continue des concentrations en formaldéhyde a été testé. Pour les deux premiers les mesures ont eu lieu, en parallèle des mesures actives et passives, pour le deuxième, les mesures ont été réalisées dans deux maisons, différents bureaux et différentes situations.

A nouveau, les deux appareils en développement ont démontré leur justesse par rapport aux techniques de mesure active et leur capacité à suivre les variations de concentration en formaldéhyde dans l'atmosphère, toujours en tenant compte de leur temps de réponse et des effets mémoire.

L'appareil commercial, dont l'utilisation est décrite plus en détail dans la dernière partie de ce rapport (Partie 4 – paragraphe 5.1), a non seulement permis de mesurer des concentrations en formaldéhyde en accord avec les mesures par prélèvement actif mais également de suivre des variations de concentration en formaldéhyde liée à des émissions d'activités domestiques.

## **5. PARTIE 4 : METHODES COMMERCIALES DE DETECTION ET DE MESURE EN CONTINU, INTERSCAN ET FORMALDEMETER : AVANTAGES ET INCONVENIENTS**

### **5.1 LE FORMALDEMETER**

Le formaldemeter a été décrit précédemment au chapitre 2.3.1, page 14. Très simple d'utilisation, la mesure de la concentration en formaldéhyde est immédiate après en avoir réglé le blanc.

Plusieurs tests ont été opérés, dans quatre environnements différents.

**Environnement 1** : Mesure en sortie d'une bouteille de gaz.

Des mesures ont été réalisées en sortie de bouteille d'un mélange étalon de six aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, propanal, butanal, pentanal, hexanal, benzaldéhyde) à 10 ppm chacun. Le formaldemeter indique bien 10 ppm.

**Conclusion** : pour ce niveau de concentration, la réponse est exacte et l'appareil ne semble pas perturbé par des composés interférents.

**Environnement 2** : Mesures dans deux pièces d'un établissement recevant du public (ERP).

Des mesures sur Sep-Pack ont été menées en parallèle de mesures ponctuelles réalisées à l'aide du Formaldemeter dans deux pièces différentes d'un ERP (hôpital).

Pièce 1 : mesure Sep Pack :  $\sim 3 \mu\text{g m}^{-3}$

Formaldemeter : 0.03 ppm (soit  $30 \mu\text{g m}^{-3}$ )

Pièce 2 : mesure Sep Pack :  $\sim 5 \mu\text{g m}^{-3}$

Formaldemeter : 0 ppm

**Conclusion** : les concentrations étaient certainement trop faibles pour attendre une réponse correcte de l'appareil. Il n'aurait cependant pas dû donner de résultats dans la pièce 1.

**Environnement 3** : Mesures dans un bureau dans lequel un lino venait d'être posé :

Des mesures sur Sep-Pack et cartouches Radiello® (mesures passives) ont été menées en parallèle de mesures ponctuelles réalisées avec le formaldemeter juste après installation d'un revêtement de sol de type linoléum neuf dans un bureau.

Les mesures en parallèle donnent des valeurs d'environ  $300 \mu\text{g m}^{-3}$

Le Formaldémeter n'indique rien (0 ppm)

**Conclusion** : la limite basse de l'appareil étant de  $60 \mu\text{g m}^{-3}$ , il aurait dû répondre correctement à une mesure dans une pièce présentant des concentrations aussi fortes

**Environnement 4** : Mesures dans plusieurs bureaux à priori « normaux ».

Des mesures sur Sep-Pack ont été menées en parallèle de mesures ponctuelles réalisées à l'aide du formaldemeter dans plusieurs bureaux présentant une activité « classique ». Ces dernières indiquent pour chaque bureau une concentration dans la pièce d'environ  $30 \mu\text{g m}^{-3}$ . Pour certaines pièces, l'appareil indique 0.03 ppm (soit  $30 \mu\text{g m}^{-3}$ ) ce qui est correcte par comparaison à la mesure active. Cependant, dans certains autres bureaux le formaldemeter indique 0 ppm.

**Conclusion** : ces résultats suggèrent un manque de reproductibilité de l'appareil ainsi qu'une incapacité à mesurer des concentrations d'une trentaine de microgrammes par mètre cube.

**Ainsi, ce type d'appareil de détection ne semble pas adapté à la surveillance des niveaux de formaldéhyde en air intérieur (hors local industriel à pollution spécifique).**

.

## 5.2 L'INTERSCAN

Le mode de fonctionnement de cet appareil a été présenté au paragraphe 2.2.2 et les essais au paragraphe 5.2. Sont rappelés ci-dessous les avantages et inconvénients ainsi que quelques précautions pour faciliter son utilisation :

### AVANTAGES

- La simplicité d'utilisation
- L'appareil étant très compact et silencieux, il est facilement utilisable pour réaliser des mesures en air intérieur
- La mesure en formaldéhyde est donnée directement à l'affichage
- Pendant quelques heures l'appareil donne des résultats stables
- Il y a possibilité d'étalonner l'appareil simplement avec un gaz étalon
- L'appareil est capable de mesurer des concentrations très faibles (de l'ordre de quelques ppb) tout en restant fiable

### INCONVENIENTS

- L'appareil est très sensible aux mouvements, la mesure étant faussée pendant quelques instants quand l'appareil subit un courant d'air ou lors d'un déplacement.
- La mesure du blanc n'est pas très stable d'un jour à l'autre. Le réglage du blanc doit être réalisé tous les jours
- Pour réaliser la première mesure, l'appareil doit fonctionner environ 15 min avant d'atteindre une valeur stable
- Lorsque l'appareil n'est pas relié au secteur et que la batterie se décharge, le signal n'est plus stable et décroît

L'interscan, étant compact et simple d'utilisation, permet de mesurer facilement et avec précision le formaldéhyde dans différentes atmosphères y compris l'air intérieur. Il permet d'évaluer des concentrations en formaldéhyde en accord avec les mesures par prélèvement actif mais également de suivre des variations de concentration en formaldéhyde.

L'inconvénient majeur étant qu'il est très sensible aux mouvements, il faut s'assurer que l'interscan ne soit pas exposé aux courants d'airs.

Un autre inconvénient qui peut s'avérer contraignant pour l'emploi de cet appareil en mode continu est la dérive de la mesure du blanc sur une longue période (48 heures).

## **6. CONCLUSION**

Cette étude avait pour but d'une part de dresser un état des lieux des techniques existantes pour la mesure du formaldéhyde et d'autre part de tester, en atmosphère réelle et simulée, des appareils de mesure en continu ainsi que les performances du tube passif Radiello® code 165 pour la détermination des concentrations du formaldéhyde en air intérieur sur 48 heures d'exposition.

Les conclusions majeures de cette étude sont les suivantes :

### **Etude bibliographique**

Le panorama des techniques de mesure du formaldéhyde qu'elles soient indirectes par dérivation, en continu ou de détection, est large et découle du besoin exprimé par les spécialistes de la pollution intérieure de se doter de techniques de mesure performantes et adaptées aux problématiques sanitaires liées au formaldéhyde. Ainsi, de nombreuses techniques de mesures en continu, indispensables pour rechercher les sources, comprendre les mécanismes d'émission et de formation du formaldéhyde, sont en cours de développement. Paradoxalement, il existe très peu de techniques de mesures commerciales disponibles, mettant ainsi en valeur le « challenge » métrologique et analytique relatif à la détermination des concentrations en formaldéhyde dans l'air intérieur.

### **Les méthodes normalisées**

Dans la continuité des études menées en 2007, des essais visant à évaluer les performances du tube passif Radiello® pour la mesure du formaldéhyde ont été menés en comparaison avec une technique de prélèvement active sur cartouches Sep-Pack.

Ces essais ont à nouveau démontré l'importance des niveaux de blanc qui peuvent, pour des temps d'exposition de 48 heures et des concentrations inférieures à  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ , présenter des valeurs trop élevées par rapport à la masse de formaldéhyde prélevée.

Par ailleurs, ils permettent, en particulier les essais menés en atmosphère réelle, d'envisager une mesure du formaldéhyde en air intérieur, sur 48 heures, avec un tube Radiello®, les écarts entre actif et passifs observés étant d'une vingtaine de pourcents dans un bureau et de quelques pourcents dans les différentes pièces de deux maisons.

De plus, des incohérences observées entre les essais menés dans des conditions de ventilation quasi-nulle et des essais menés en présence d'une vitesse de vent de l'ordre de  $1 \text{ m s}^{-1}$ , révèlent l'importance de définir l'influence des paramètres environnementaux, en l'occurrence ici la vitesse du vent, sur les débits de prélèvement des aldéhydes sur le tube Radiello®.

## Les méthodes en continu

Les trois techniques de mesure en continu testées, deux en cours de développement par des laboratoires de recherche, l'une commercialisée, ont démontrés leur justesse en comparaison avec des mesures actives et leur capacité à mesurer des variations de concentration en formaldéhyde.

C'est ainsi qu'ont également pu être mises en évidence des émissions primaires et secondaires de ce composé liées à des activités domestiques.

Il est en effet indispensable de se doter de ce type d'outil de mesure en continu pour être capable de différencier les émissions primaires des secondaires, ces dernières pouvant contribuer pour une part importante aux niveaux de concentration totale en air intérieur et ainsi avoir des effets sanitaires non négligeables comme ont pu le montrer les études de Wolkoff et al. 2008.

## Perspectives.

- Cette étude a montré la capacité des tubes Radiello® à être utilisés sur 48 heures, en environnement intérieur, pour la mesure du formaldéhyde. Ce type de mesure est pressenti pour la surveillance des niveaux de formaldéhyde dans les écoles et les crèches. Cependant, en complément des essais en atmosphère réelle et simulée menés en 2008, il est nécessaire d'améliorer la connaissance des incertitudes en
- Travaillant sur la stratégie d'échantillonnage en organisant une campagne de mesure dans une école sera menée en accord avec les protocoles rédigés pour la surveillance du formaldéhyde dans les établissements scolaires et d'accueil de la petite enfance.
- Evaluant, par le biais d'essais en chambre d'exposition et sur le terrain, l'impact de la ventilation sur les débits de prélèvement des aldéhydes sur les tubes passifs Radiello®.
- Evaluant les performances des tubes passifs Radiello en accord avec les protocoles « écoles » définis par le LCSQA, en atmosphère réelle et simulée : Ce travail permettra de répondre à l'urgence de se doter d'une méthode de mesure passive du formaldéhyde dans les écoles. Mené en accord avec les protocoles et stratégie de mesure du formaldéhyde dans les écoles et crèches, il permettra d'évaluer les performances des tubes passifs Radiello pour un temps d'exposition de 4,5 jours dans un premier temps.
- Améliorant les niveaux de blanc des tubes passifs Radiello® en particulier dans le cas de mesure de faibles concentrations en formaldéhyde, inférieures à  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ , pendant 48 heures. Une collaboration sera engagée pour ce faire avec la Fondazione Salvatore Maugeri (FSM)



## 7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFSSET and CSTB (2007). "Valeurs guides de qualité d'air intérieur, Le formaldéhyde", Avis de l'AFSSET et rapport du groupe d'experts, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, en partenariat avec le Centre scientifique et technique du bâtiment, 83 pages,," <http://www.afsset.fr>, Rubriques/Les activités scientifiques/Les milieux de vie/Air/Air intérieur :valeurs guides:.
- Andreini, B. P., R. Baroni, et al. (2000). "Aldehydes in the atmospheric environment: evaluation of human exposure in the north-west area of Milan." Microchemical Journal **67**(1-3): 11-19.
- Bates, M. S., N. Gonzalez-Flesca, et al. (2000). "Atmospheric volatile organic compound monitoring. Ozone induced artefact formation." Environmental monitoring and assesment **65**: 89-97.
- Bell, W., N. Davies, et al. (2000). "A pilot study of formaldehyde monitoring in ambient air." NPL Report COEM S36.
- Bonn, B., G. Schuster, et al. (2002). "Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis." Journal of Physical Chemistry A **106**: 2869-2881.
- Cardenas, L. M., D. J. Brassington, et al. (2000). "Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres." Journal of Atmospheric Chemistry **37**(1): 53-80.
- Chiappini, L. (2007). Comparaison de différentes méthodes de prélèvement des aldéhydes en présence d'ozone, en conditions réelles et simulées, Rapport INERIS - DRC - 07-85148-0825A pour le LCSQA.
- Clarisse, B., A. M. Laurent, et al. (2003). "Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings." Environmental Research **92**(3): 245-253.
- Eom, I. Y., Q. Li, et al. (2008). "Robust hybrid analyzer for formaldéhyde." Environ. Sci. Technol. **42**: 1221-1226.
- Gair, A. J. and S. A. Penkett (1995). "The effects of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers." Atmospheric Environment **29**(18): 2529-2533.
- Gillett, R. W., H. Kreibich, et al. (2000). "Measurement of Indoor Formaldehyde Concentrations with a Passive Sampler." Environ. Sci. Technol. **34**(10): 2051-2056.
- Hak, C., I. Pundt, et al. (2005). "Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 2881-2900.
- Hanoune, B., T. Lebris, et al. (2006). "Formaldehyde measurments in libraries: comparison between infrared diode laser spectroscopy and a DNPH-derivatization method." Atmos. Environ **40**: 5768-5775.

- Huynh, C.-K. and T. Vu-Duc (2002). "Intermethod comparisons of active sampling procedures and analysis of aldehydes at environmental levels." Analytical and Bioanalytical Chemistry **372**(5): 654-657.
- IARC (2004). "Overall evaluation of carcinogenicity to humans, formaldehyde (50-00-0)." The IARC monographs series **88**(International Agency for Research on Cancer, Lyon, France).
- Kataky, R., M. R. Bryce, et al. (2002). "A biosensor for monitoring formaldehyde using a new lipophilic tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane salt and a polyurethane membrane." Talanta **56**(3): 451-458.
- Katsoyiannis, A., P. Leva, et al. (2007). "VOC and carbonyl emissions from carpets: A comparative study using four types of environmental chambers." Journal of Hazardous Materials **In Press, Corrected Proof**.
- Kawamura, K., K. Kerman, et al. (2005). "Development of a novel hand-held formaldehyde gas sensor for the rapid detection of sick building syndrome." Sensors and Actuators B: Chemical **105**(2): 495-501.
- Kim, S., J.-A. Kim, et al. (2006). "Determination of formaldehyde and TVOC emission factor from wood-based composites by small chamber method." Polymer Testing **25**(5): 605-614.
- Koziel, J. A., J. Noah, et al. (2001). "Field sampling and determination of formaldehyde in indoor air with solid-phase microextraction and on-fiber derivatisation." Environ. Sci. Technol. **35**: 1481-1486.
- Lee, S.-C. and B. Wang (2004). "Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in a large environmental chamber." Atmospheric Environment **38**(7): 941-951.
- Mandin, C. (2005). "Formaldéhyde: état des lieux des techniques analytiques et niveaux de concentration mesurés." Rapport LCSQA DRC\_05\_65005\_ERSA\_242.
- Marchand, C., B. Bulliot, et al. (2006). "Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France)." Atmospheric Environment **40**: 1336-1345.
- Maruo, Y. Y., J. Nakamura, et al. (2008). "Development of formaldehyde sensing element using porous glass impregnated with Schiff's reagent." Sensors and Actuators B: Chemical **129**: 544-550.
- Motyka, K., P. Mikuska, et al. (2006). "Continuous chemiluminescence determination of formaldehyde in air based on Trautz-Schorigin reaction." Analytica Chimica Acta **562**(2): 236-244.
- Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (2006). "Campagne de surveillance nationale sur la qualité de l'air intérieur dans les logements français." Available:  
[http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/901096605168212697057874284367/qualite\\_air\\_interieur\\_oqai\\_2006.pdf](http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/901096605168212697057874284367/qualite_air_interieur_oqai_2006.pdf).
- Onishi, M., Y. Sekine, et al. (2007). "A passive sampler for the determination of carbonyl compounds in indoor air employing O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine as reactive adsorbant." Journal of Health Science **53**: 413-422.
- OSHA (1989). "Acrolein and/or formaldehyde." available on:  
<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org052/org052.html>.

- Paolacci, H., R. Dagnielie, et al. (2007). "A ppb formaldehyde gas sensor for fast indoor air quality measurement." Sensors and transducers **82**: 1423-1430.
- Pennequin-Cardinal, A. (2005). Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les Composés Organiques Volatils dans l'air intérieur. Structure et dynamique des systèmes réactifs. Lille, Université des Sciences et Technologies de Lille - Ecole des Mines de Douai.
- Perraud, V. (2007). Mise au point d'un analyseur automatique pour la mesure des composés carbonylés dans l'air. Marseille, Université de Provence.
- Pinheiro, H. L. C., M. V. de Andrade, et al. (2004). "Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica cartridges coated with Fluoral P." Microchemical Journal
- Analytical Chemistry in Brazil. Part 2. **78**(1): 15-20.
- Sai Hang Ho, S. and J. Z. Yu (2002). "Feasibility of collection and analysis of airborne carbonyls by on-sorbent derivatization and thermal desorption." Anal. Chem. **74**: 1232-1240.
- Sassine, M. (2007). "Développement d'un système autonome pour l'analyse en temps réel des aldéhydes." Présentation Région Rhone Alpes.
- Sauer, C. G., J. T. Pisano, et al. (2003). "Tunable diode laser absorption spectrometer measurements of ambient nitrogen dioxide, nitric acid, formaldehyde, and hydrogen peroxide in Parlier, California." Atmospheric Environment **37**(12): 1583-1591.
- Sekine, Y., S. F. Watts, et al. (2008). "Development of highly sensitive passive sampler for nitrogen dioxide using porous polyethylene membrane filter as turbulence limiting diffuser." Atmospheric Environment **42**: 4079-4088.
- Solal, C., Rousselle C., et al. (2008). VOCs and formaldehyde emissions from cleaning products and air fresheners. Indoor Air Conference, Copenhagen, Denmark.
- Toda, K., K.-I. Yoshioka, et al. (2005). "Portable system for near-real time measurement of gaseous formaldehyde by means of parallel scrubber stopped-flow absorptiometry." Analytica Chimica Acta **531**(1): 41-49.
- Uchiyama, S. and Y. Otsubo (2008). "Simultaneous determination of ozone and carbonyls using trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as an ozone scrubber for 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica cartridge." Anal. Chem. **in press**.
- Wolkoff, P., P. A. Clausen, et al. (2008). "Acute air effects of ozone-initiated d-limonene chemistry: importance of gaseous products." Toxicology letters **181**: 171-176.
- Zhou, K., N. Zhang, et al. (2006). "On-line monitoring of formaldehyde in air by cataluminescence-based gas sensor." Sensors and Actuators B: Chemical **119**: 392-397.

## 8. LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Fiche LCSQA 2008	2

*Responsable de l'étude INERIS*

### **Objectif**

Les objectifs de cette étude sont doubles:

- Faire l'état des lieux des techniques d'analyse automatiques du formaldéhyde existantes, aussi bien commerciales qu' issues de développement au sein de laboratoires.
- Evaluer l'efficacité de tels analyseurs en atmosphère simulée (essais en chambre d'exposition) et en atmosphère réelle (essais de terrain)

### **Contexte et travaux antérieurs**

Depuis juin 2004, la toxicité du formaldéhyde, composé largement utilisé dans l'industrie (papeterie, photographie, le tannage du cuir, fabrication de colles, d'engrais, de teintures, d'explosifs...) a été réévaluée à la hausse par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et est ainsi passée de « cancérogène probable » (groupe 2A) à « cancérogène certain chez l'homme » (groupe 1).

C'est pourquoi il semble indispensable de déterminer les niveaux de concentration de ce polluant, en air extérieur mais surtout en air intérieur où la population y est particulièrement exposée.

Au cours de l'année 2007, des travaux portant sur la mesure du formaldéhyde par tube passif et actif et sur l'efficacité de l'emploi d'un filtre à ozone sur la réduction de l'artefact négatif exercé par cet agent oxydant ont été menés.

A la fin de l'année 2007, une campagne de mesure mettant en jeu les mêmes outils a été menée dans un Etablissement Recevant du Public. C'est un centre commercial qui a été choisi en raison des concentrations élevées qui peuvent y être rencontrées (Loh et al. 2006; Marchand et al. 2006)

### **Travaux proposés pour 2007**

Les travaux proposés pour l'année 2008 se déclinent selon deux aspects:

#### **1- Etat des lieux des techniques d'analyse du formaldéhyde en continu :**

Cette étude s'inscrirait dans la continuité d'une étude bibliographique menée par l'INERIS sur les techniques analytiques et les niveaux de concentrations communément mesurées en air intérieur et extérieur (Mandin 2005). Cette étude avait mis en valeur l'état lacunaire des connaissances et des études en terme de comparaison entre les techniques dites classiques de mesure du formaldéhyde (prélèvement actif et passif) et les techniques en continu.

Ce travail dressera un panorama des analyseurs disponibles dans le commerce et des techniques développées au sein de laboratoires de recherche.

Il permettra également d'identifier des perspectives concernant les milieux à étudier et les moyens à mettre en œuvre en vue de comparaisons avec d'autres techniques, ouvrant ainsi la voie à la deuxième partie des travaux proposés pour 2008.

## 2- Etude métrologique en conditions simulées et réelles

Des études en condition simulée, dans la chambre d'exposition de l'INERIS, sont prévus pour évaluer les performances d'analyseurs en continu, en comparaison avec les méthode de prélèvement actif sur cartouche de DNPH.

Par ailleurs, des écarts entre 20 et 30 % ont été observés entre les résultats donnés par les tubes passifs et les tubes actifs pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde lors des essais menés en 2007 (les écarts pouvant aller jusqu'à 150 % pour les autres aldéhydes), en chambre d'exposition et sur le terrain, pour des temps d'exposition court (8 et 24 heures).

Cette observation suggère la nécessité de définir parfaitement les domaines d'utilisation des cartouches passives. Ainsi, des essais sont prévus en 2008 sur des temps d'exposition plus longs, en particulier 7 jours, temps choisi dans le cadre de l'étude menée dans les logements français (Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur 2006). Ces essais devraient être menés dans des conditions de concentrations supérieures à  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ , les concentrations en air intérieur étant souvent supérieures à cette valeur.

Ces mêmes méthodes seront testées en atmosphère réelle au travers d'une campagne de mesure menée dans un Etablissement Recevant du Public.

### 8.1.1 COLLABORATION SOUHAITEE

- Chromatotech

### Renseignements synthétiques – étude 20

Titre de l'étude		Mesure du formaldéhyde	
Personne responsable de l'étude		Laura CHIAPPINI (INERIS)	
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA			
Heures d'ingénieur	EMD :	INERIS : 450	LNE :
Heures de technicien	EMD :	INERIS : 600 dont 200 pour CHEN	LNE :
Document de sortie attendu	Rapport		
Lien avec le tableau de suivi CPT	2) La métrologie		
Lien avec un groupe de travail			
Matériel à acquérir pour l'étude (consommable)	EMD : INERIS : 5000 euros		