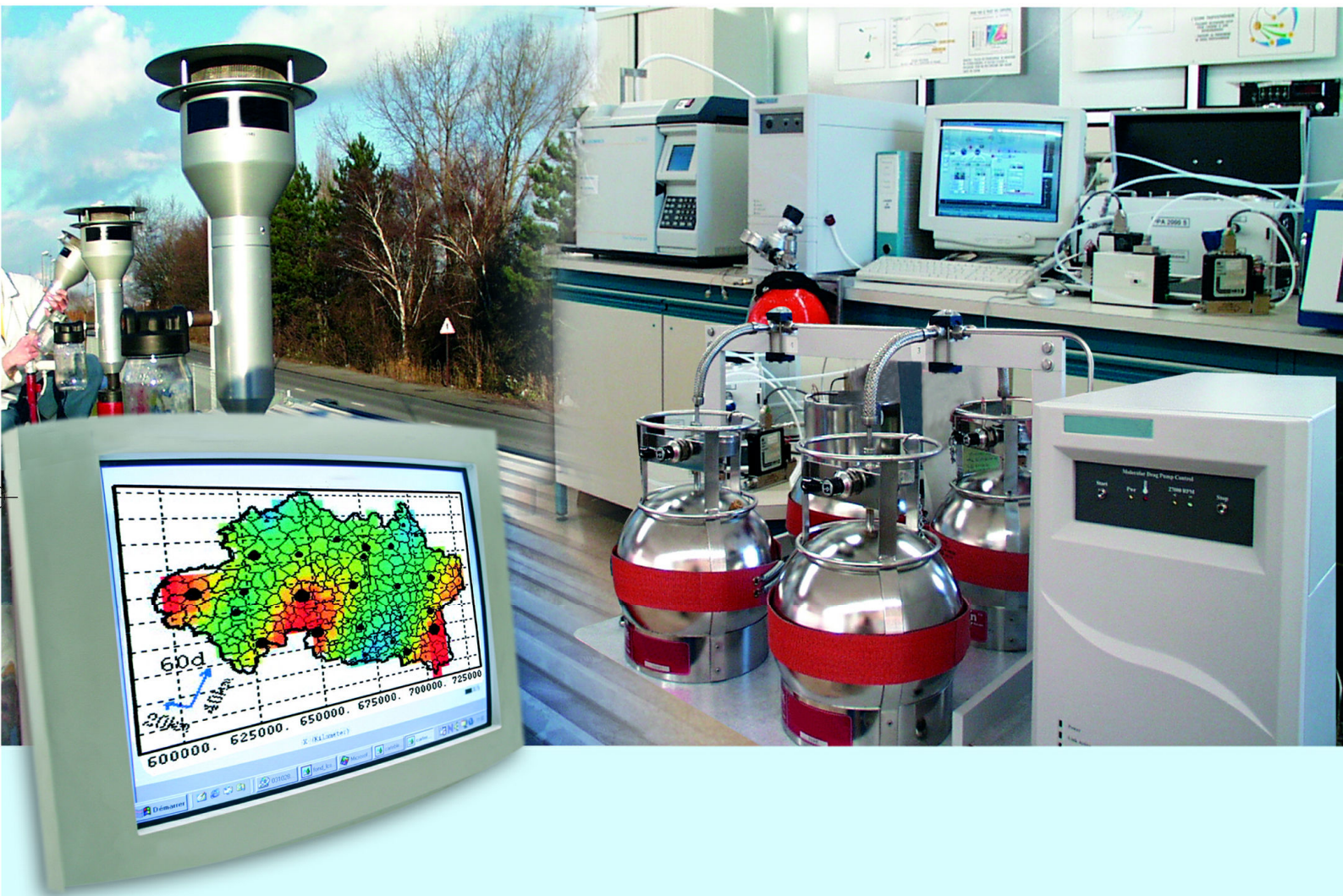




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude 22 : COV Toxiques

**Comparaison de différentes techniques de prélèvement
du formaldéhyde en présence d'ozone**

Décembre 2006

Version finale

Eva LEOZ GARZIANDIA





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

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'Ecole 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 la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable 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.



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

COV Toxiques

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Comparaison de différentes techniques de prélèvement du formaldéhyde en présence d'ozone

Programme financé par
la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

Décembre 2006

Georges GINHOUX, Bruno BROUARD, Sébastien FABLE,
Eva LEOZ-GARZIANDIA

Ce document comporte 19 pages (hors couverture et annexes)

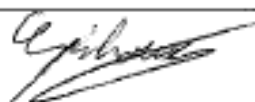
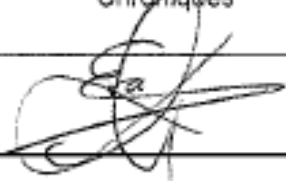

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Georges GINHOUX	Eva LEOZ GARZIANDIA	M.RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUMÉ.....	3
2. INTRODUCTION	5
3. PRÉLÈVEMENT ET ANALYSE	7
3.1 Principe du piégeage	7
3.2 Prélèvement actif	7
3.3 Prélèvement passif.....	8
3.4 Prélèvement par canister	10
3.5 Analyse	11
4. ENQUÊTE AUPRÈS DES AASQA.....	13
5. ESSAIS RÉALISÉS.....	15
5.1 Rappel des objectifs.....	15
5.2 Conditions expérimentales.....	15
5.3 Résultats	16
6. BIBLIOGRAPHIE	17
7. LISTE DES ANNEXES	19

1. RESUME

Le formaldéhyde, classé depuis 2004 dans la catégorie des composés cancérogènes pour l'homme par le CIRC, est souvent présent dans les analyses d'air intérieur, mais aussi en air extérieur.

Il est cependant généralement en concentration plus importantes dans l'air intérieur, car à la concentration extérieure s'ajoutent les contributions de nombreux produits d'usage quotidien (colles, encres, produits ménagers...) et surtout des agglomérés et contreplaqués.

Le formaldéhyde étant aussi un des précurseurs d'ozone, il fait parti des composés que, la Directive n°2002/3/CE relative à l'ozone dans l'air ambiant, prévoit de surveiller.

Cette étude a pour but, de comparer différentes techniques de prélèvements existantes : sur tubes actifs, passifs, ou par canister. Des problèmes, de sous-estimation de la concentration lors de la présence d'ozone, ayant été mis en évidence par de précédentes études (P. JAOUEN, 1996), nous avons comparé les résultats obtenus lors des prélèvements effectués, en l'absence et en présence d'ozone.

Pour cela nous avons utilisé les préconisations des fabricants de supports de prélèvements d'aldéhydes, à savoir l'utilisation de pièges à ozone pour le prélèvement actif, et l'application de facteurs correctifs pour le prélèvement passif. Le prélèvement par canister, quand à lui, ne devrait à priori pas être affecté par cet interférent.

Une enquête, menée courant octobre 2006, auprès des AASQA, nous a permis aussi de connaître les techniques fréquemment utilisées par ces dernières, et de réaliser des essais en suivant les procédures usuellement utilisées.

2. INTRODUCTION

Les aldéhydes appartiennent à la famille des COV. Le composé le plus connu est le formaldéhyde. Il est détecté aussi bien en air extérieur (circulation automobile) qu'en air intérieur (établissements recevant du public, écoles, habitat).

Le formaldéhyde est présent dans de nombreux produits d'usage courant : mousses isolantes, laques, colles, vernis, encres, résines, papier, produits ménagers, pesticides... La plupart des bois agglomérés et contreplaqués (mobilier, matériaux en construction) en contiennent.

La connaissance des expositions suscite des préoccupations grandissantes depuis son classement par le CIRC dans le groupe 1 (cancérogène pour l'homme), en juin 2004. Ses propriétés irritantes (des yeux, du nez et de la gorge) sont avérées, et les études soulignent la grande variabilité interindividuelle de la susceptibilité à ce composé.

Les concentrations d'aldéhydes dans l'air intérieur sont généralement supérieures à celles de l'extérieur puisqu'à la concentration extérieure vient s'ajouter les apports des matériaux utilisés dans l'habitat.

Globalement, le niveau de concentration en air intérieur est de l'ordre de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (C. Mandin, 2005 ; NF EN ISO 16000-2 ; L. MOSQUERON *et al.*, 2004) et celui en air extérieur se situe entre 1 et $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (C. Mandin, 2005).

Deux méthodes de références ont été normalisées pour le mesurage de la concentration en formaldéhyde dans l'air intérieur :

- Méthode par échantillonnage actif (NF ISO 16000-3).
- Méthode par échantillonnage diffusif (NF ISO 16000-4).

Le formaldéhyde est très réactif dans l'air extérieur, et fait partie des précurseurs d'ozone : il doit donc en outre être surveillé selon la Directive n°2002/3/CE relative à l'ozone dans l'air ambiant.

Des études bibliographiques réalisées à l'INERIS (C. Mandin, 2005 ; F. Del Gratta *et al.*, 2004), ainsi que des travaux de recherche antérieurs de l'INERIS (P Jaouen, 1996) avaient mis en évidence l'importance de l'influence de l'ozone dans le prélèvement des aldéhydes par DNPH.

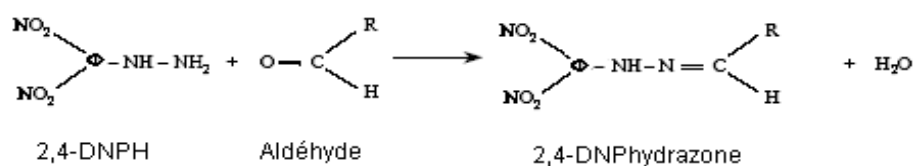
Les concentrations d'ozone en air intérieur pouvant atteindre 20 ppb (C.J. WESCHLER, 2000), il a été proposé d'étudier dans la chambre d'exposition du laboratoire COV de l'INERIS, l'influence de l'ozone sur les résultats fournis par des tubes passifs imprégnés de DNPH, afin de vérifier la pertinence des facteurs correctifs fournis par le fabricant des tubes.

Nous avons profité de cette étude pour mettre en parallèle des tubes actifs, avec et sans filtre à ozone, et des canisters pour étudier et comparer la robustesse et la justesse de ces deux techniques de prélèvement des aldéhydes.

3. PRELEVEMENT ET ANALYSE

3.1 PRINCIPE DU PIEGEAGE

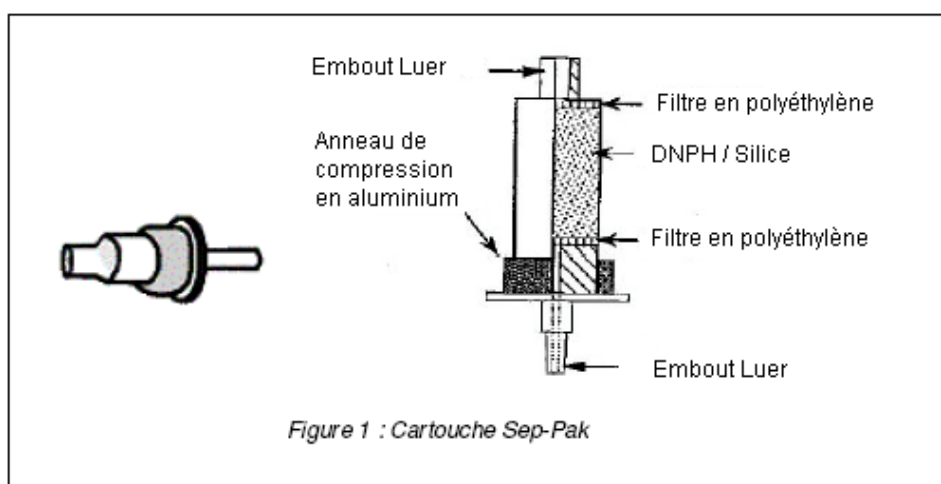
Le formaldéhyde est piégé par chimisorption, par réaction avec la dinitro-phénylhydrazine ou DNPH qui imprègne un support solide (silice, fluorisil...), selon la réaction :



Lors des prélèvements en air ambiant, une réaction entre les hydrazones formées et l'ozone entraîne une perte de ces hydrazones. Le dosage des aldéhydes étant fondé sur celui des dérivés hydrazoniques, une sous estimation de la concentration d'hydrazones, induit une minoration de la concentration en aldéhyde.

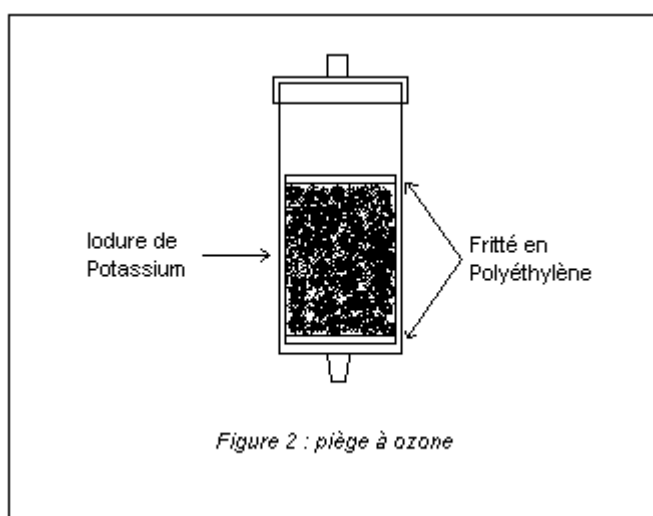
3.2 PRELEVEMENT ACTIF

La réaction précédemment décrite peut se produire lors d'un prélèvement dit actif qui consiste à aspirer l'air à analyser à travers une cartouche contenant l'adsorbant. L'adsorbant (la DNPH) est contenu dans une cartouche de type Sep – Pak (cf. figure 1), commercialisée par Waters (LpDNPH chez Supelco) ou dans des tubes en verre contenant de la silice imprégnée de DNPH.



Les débits de prélèvements sont compris entre 100 ml et 2 litres par minute. Le volume d'air à faire circuler sur la cartouche dépend des concentrations attendues. Il faut se référer au manuel d'utilisation de la cartouche pour choisir le débit de pompage et le temps de prélèvement.

Le principal interférent lors de l'analyse des aldéhydes étant l'ozone, lequel réagit avec les dérivés hydrazones, il est possible d'utiliser, en amont des tubes actifs, des pièges à ozone (cf. figure 2), souvent désignés « ozone scrubber », contenant de l'iodure de potassium. Ces pièges, ont une capacité de piégeage de l'ozone de 100 ppbv-heure.



3.3 PRELEVEMENT PASSIF

Le prélèvement passif est généralement réalisé à l'aide de tubes à diffusion radiaux, 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 revêtu de 2,4-DNPH. Ces cartouches sont introduites dans des corps diffusifs cylindriques poreux (code 120-1) : l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre et non, seulement à son extrémité.

Les temps d'exposition préconisés par la FSM, que ce soit en air intérieur ou extérieur, vont de 8 h à 7 jours.

La caractéristique principale du tube à diffusion est sa vitesse de diffusion (ou débit de prélèvement), qui varie avec :

- La nature du composé et de l'adsorbant.
- La concentration et le temps d'échantillonnage.
- La température ambiante lors du prélèvement.

La FSM fourni les valeurs de débits suivantes :

Composé	Débit (ml/min)
Acétaldéhyde	84
Acroléine	33
Benzaldéhyde	92
Butanal	11
Hexanal	18
Formaldéhyde	99
Glutaraldéhyde	90
Isopentanal	61
Pentanal	27
Propanal	39

Tableau n°1 : Débits de prélèvements mesurés à 298 K et 1013 hPa.

Le débit de piégeage varie avec la température selon la relation suivante :

$$Q_K = Q_{298} * \left(\frac{K}{298} \right)^{0,35}$$

Où Q_K est la valeur du débit à la température K, Q_{298} correspond à la température de référence de 298K.

Le débit de piégeage indiqué ne varie pas avec l'humidité dans l'intervalle 15 – 90% ni avec la vitesse de l'air, dans l'intervalle 0.1 et 10 m/s.

La FSM estime que l'ozonolyse des dérivés hydrazones, sur les cartouches Radiello, est négligeable, pour des concentrations moyennes d'ozone, inférieures ou égales à 100ppb.

Dans le cas où la concentration moyenne durant l'exposition est plus élevée que 100 ppb, il faut employer les valeurs de débit de piégeage fournies par la FSM et données dans le tableau n°2 ; $[O_3]$ étant la valeur moyenne de la concentration d'ozone en ppb.

Composé	Débits corrigés (ml/min)
Acétaldéhyde	84 – 0,018[O ₃]
Acroléine	33 – 0,027[O ₃]
Benzaldéhyde	92 – 0,05[O ₃]
Hexanal	18 – 0,02[O ₃]
Formaldéhyde	99 – 0,02[O ₃]
Isopentanal	61 – 0,06[O ₃]
Pentanal	27 – 0,01[O ₃]
Propanal	39 – 0,03[O ₃]

Tableau n°2 : Valeurs de débits corrigés en fonction de la concentration d'ozone [O₃] en ppb ([O₃] > 100 ppb).

A ce jour, les données pour le butanal et le glutaraldéhyde ne sont pas connues.

3.4 PRELEVEMENT PAR CANISTER

Les canisters utilisés sont des récipients en inox de 6 litres, préalablement mis en dépression et surmontés d'un système de régulation du débit «veriflow» qui garantit un échantillonnage de l'air à caractériser, à débit constant jusqu'à l'obtention d'une pression proche de la pression atmosphérique.

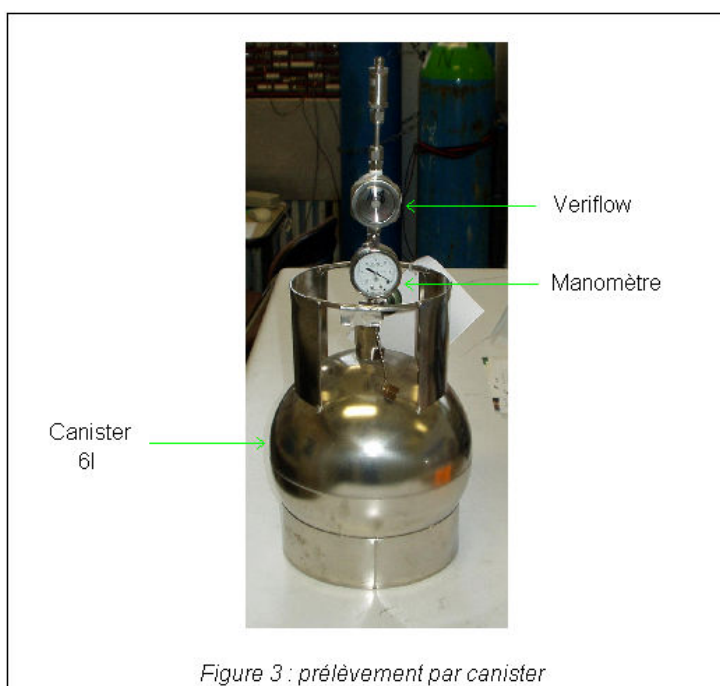


Figure 3 : prélèvement par canister

3.5 ANALYSE

Les hydrazones, fixées sur les cartouches exposées (actives et passives), sont extraites par de l'acétonitrile. L'analyse de l'éluat est effectuée par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et détection par spectrométrie UV à la longueur d'onde de 365 nm.

Pour l'analyse des échantillons des canisters, deux chromatographes en phases gazeuses (GC) seront utilisés : l'un avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) et l'autre avec un spectromètre de masse (MS).

4. ENQUETE AUPRES DES AASQA

Un questionnaire (cf. Annexe 1) a été envoyé aux AASQA, courant octobre 2005, de façon à connaître, les différentes techniques utilisées par celles-ci pour le prélèvement (actif ou passif) et l'analyse des aldéhydes, mais aussi la nature des composés surveillés ainsi que les problèmes d'interférents rencontrés ou non.

Au total, 16 AASQA ont répondu à l'enquête et parmi celles-ci :

- 6 n'effectuent pas de mesurages d'aldéhydes
- 8 effectuent des mesurages par l'utilisation de tubes passifs.
- 3 effectuent des mesurages par l'utilisation de tubes actifs.
- 1 effectue des mesurages par l'utilisation d'un analyseur en continu de type ARELCO.

Pour les prélèvements passifs, les durées d'exposition utilisées sont :

- De 9 à 40 heures (1)
- De 8h à 7 jours (1)
- 4,5 jours (1)
- 5 jours (1)
- 7 jours (6)
- 14 jours (1)

Aucune AASQA n'utilise les débits corrigés en cas d'exposition à l'ozone.

Pour les prélèvements actifs :

- Les durées de prélèvements sont de 3, 4 ou 8 heures.
- Les débits de prélèvements utilisés sont 1 ou 1,5 l/min.
- 1 AASQA utilise des tubes Waters.
- 1 utilise des tubes Supelco.
- 1 utilise des tubes Supelco et Waters.
- 2 utilisent des pièges à ozone.

Une seule AASQA rencontre des problèmes d'analyse du fait de la présence d'un interférent (l'ozone) lors du prélèvement.

9 AASQA font des prélèvements en air extérieur et 4 en air intérieur.

Les composés d'intérêt sont listés dans le tableau n°3.

Composés	Nombre d'AASQA	Composés	Nombre d'AASQA
Acétaldéhyde	9	Hexanal	2
Acroléine	3	Isopentanal	1
Benzaldéhyde	6	Isovaléraldéhyde	4
Butanal	1	Pentanal	1
Butyraldéhyde	5	Propanal	1
Formaldéhyde	10	Propionaldéhyde	6
Hexaldéhyde	1	Valéraldéhyde	4

Tableau n°3 : Composés analysés et nombre d'AASQA les surveillant.

5. ESSAIS REALISES

5.1 RAPPEL DES OBJECTIFS

Le but des essais initiés en 2006 est d'étudier l'influence due à la présence d'un interférent, à savoir l'ozone, sur différentes techniques de prélèvement des aldéhydes : le prélèvement passif, le prélèvement actif et le prélèvement par canister.

5.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les essais sont menés dans la chambre d'exposition de l'INERIS (cf. annexe 2) d'un volume global de 155 l. Cette chambre d'exposition permet de simuler et de contrôler différents paramètres, à savoir : l'humidité, la vitesse de vent, la température et les concentrations en composés à étudier.

Les tubes passifs sont introduits à l'intérieur de la chambre à l'aide d'un portoir (cf. Annexes 3 et 4). Nous y mettons à chaque essai 6 tubes plus un laissé dans son emballage en verre servant de blanc, pour une durée d'exposition d'environ huit heures.

Les tubes actifs, ainsi que le canister, sont, quand à eux reliés à la ligne de prélèvement de la chambre (cf. annexe 2) via des tuyaux en téflon d'une longueur d'un mètre.

Chaque tube actif est relié, à une pompe à vide KNF, réglée à un débit d'aspiration d'environ 1 l/min. Les pompes Gillian avaient tout d'abord été testées, mais les pertes de charges, dues aux tubes étant trop importantes, elles ne permettaient pas de travailler au débit souhaité. Des compteurs grand volume ont du coup été rajoutés, entre les pompes et les tubes, de façon à connaître le volume réellement prélevé. La durée de prélèvement pour les systèmes actifs est également de huit heures.

Le canister utilisé, d'un volume de 6 litres, est quand à lui mis « sous vide », de façon à travailler en aspiration, sans avoir besoin de pompe. Un régulateur de débit placé en entrée de canister, permet de régler le débit d'aspiration à 12 ml/min. Un tel débit permet d'obtenir un remplissage du canister en huit heures environ.

Trois séries d'essais ont été menées, à 20°C et 50 % d'humidité relative pour 25 et 10 µg/m³ en formaldéhyde :

- Sans ozone.
- Avec 100 ppb d'ozone.
- Avec 20 ppb d'ozone.

100 ppb, correspond à la concentration seuil pour les tubes Radiello ainsi qu'à la concentration maximale retenue par les pièges à ozone (cf. 3.2 et 3.3), et 20 ppb au niveau de concentration généralement rencontré en air intérieur (cf. 1).

Le formaldéhyde est introduit dans la chambre d'exposition via une bouteille de type B50 produite par « Air liquide » contenant aussi les composés suivant : acétaldéhyde, l'aldéhyde propylique, crotonaldéhyde, benzaldéhyde, hexaldéhyde, N-butyraldéhyde et pentanal. Tous ces composés sont dans le mélange à une teneur d'environ 10 ppm.

5.3 RESULTATS

Les premiers essais, sans ozone, à 10 et 25 µg/m³ en formaldéhyde, ont été effectués en décembre, et les analyses seront réalisées début janvier 2007 au laboratoire de chimie analytique de l'INERIS.

Les essais avec ozone seront réalisés début 2007 et la totalité des résultats obtenus feront l'objet d'un rapport spécifique au cours du premier semestre 2007.

6. BIBLIOGRAPHIE

NF EN ISO 16000-2, juillet 2006 ; Air intérieur ; Partie 2 : « Stratégie d'échantillonnage du formaldéhyde ».

NF ISO 16000-3, janvier 2002, Air intérieur, Partie 3 : « Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés – Méthode par échantillonnage actif ».

NF ISO 16000-4, avril 2006, Air intérieur, Partie 4 : « Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés – Méthode par échantillonnage diffusif ».

P.JAOUEN ; thèse de doctorat soutenue le 31 octobre 1996 ; « Développement d'un générateur d'atmosphères reconstituées et application à l'étude des composés carbonylés dans l'air ambiant : métrologie, analyses d'artefacts, mesures sur site. ».

C. MANDIN ; Convention 05000051 ; Novembre 2005 ; « Formaldéhyde : état des lieux des techniques analytiques et niveaux de concentration mesurés ».

L. MOSQUERON ; V. NEDELEC ; octobre 2004 ; « Inventaire des données françaises sur la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments : actualisation des données sur la période 2001-2004 »

C. J. WESCHLER ; Indoor Air 2000 ; 10 ; 269-288 ; « ozone Indoor Environments : concentration and chemistry ».

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Questionnaire de l'enquête réalisée auprès des AASQA	3
Annexe 2	La chambre d'exposition	1
Annexe 3	Tubes Radiello avec membranes disposés sur un portoir	1
Annexe 4	Introduction des tubes passifs dans la chambre d'exposition	1

Annexe 1 : Questionnaire de l'enquête réalisée auprès des AASQA

**Questionnaire à remplir dans le cadre de l'étude LCSQA 2006 sur
les aldéhydes.**

Veillez cocher les cases appropriées et/ou remplir les espaces prévus.

Questions relatives au type de prélèvement effectué:

- Type de prélèvement: passif
 actif
 analyseur en continu
 Autre : _____

Si analyseur en continu utilisé, précisez le modèle :

Questions relatives au prélèvement passif:

Durée du prélèvement : _____

Vitesse de prélèvement utilisée : _____

En cas d'exposition simultanée avec l'ozone, effectuez-vous une correction sur le
résultat obtenu : Oui

Non

Si oui, quelle correction effectuez-vous :

correction préconisée par la FSM

autre : _____

Questions relatives au prélèvement actif :

Type de tube utilisé : Sep-Pak (Waters)
 LpDNPH (Supelco)
 autre : _____

En cas d'exposition simultanée avec l'ozone, utilisez-vous un piège à ozone lors du prélèvement : Oui
 Non

Durée du prélèvement : _____

Débit de prélèvement : _____

Questions relatives aux problèmes rencontrés :

Lors de l'analyse des tubes, rencontrez-vous des problèmes liés à la présence d'interférent : Oui
 Non

Si oui, lequel : Ozone
 NO₂
 Cétone : _____
 Autre : _____

Questions relatives aux composés analysés :

Quels types d'aldéhydes analysez-vous :

- Formaldéhyde
- Acétaldéhyde
- Propionaldéhyde
- Crotonaldéhyde
- Butyraldéhyde

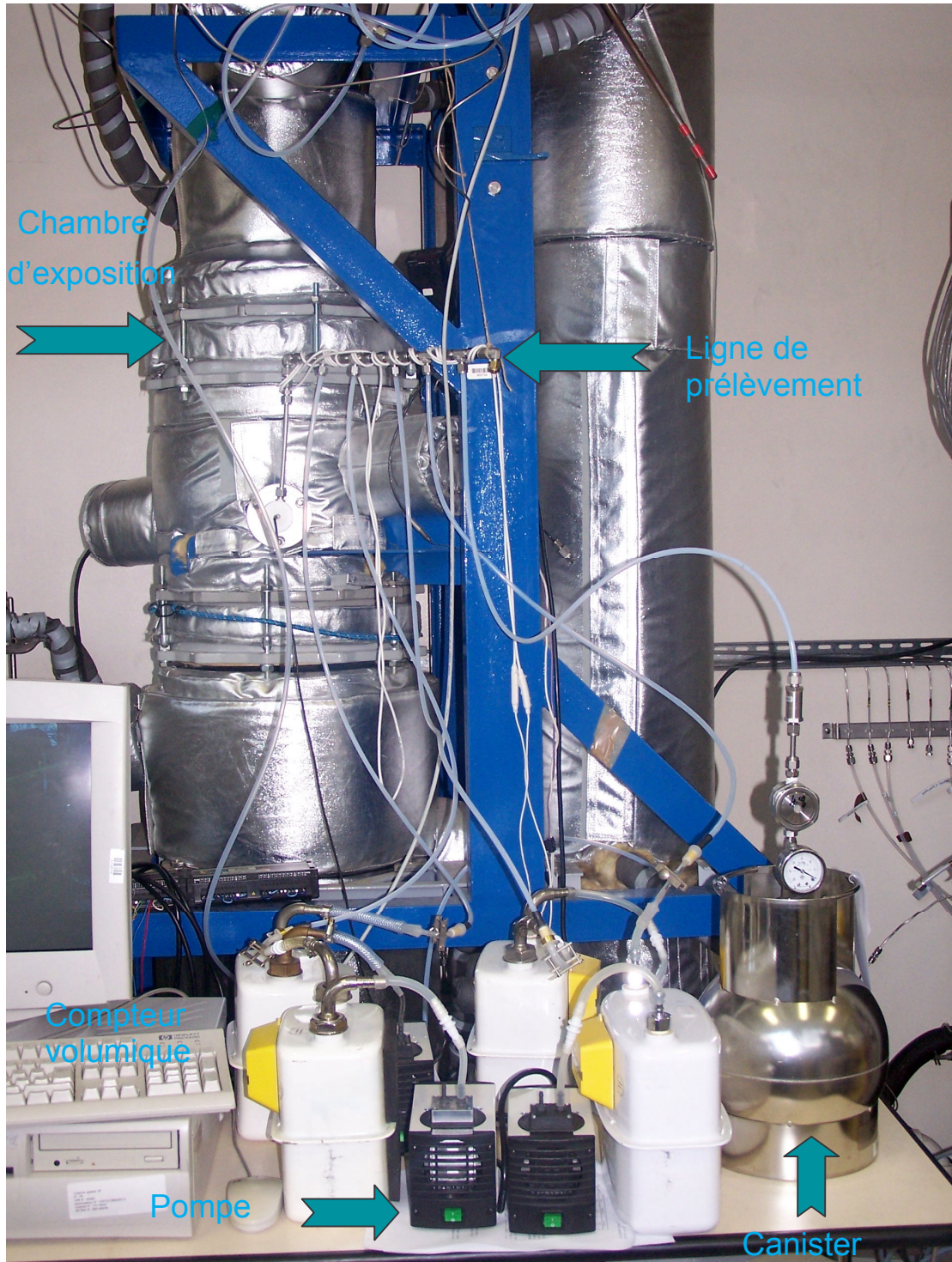
- Pentanal
- Hexanal
- Benzaldéhyde
- Autre : _____

Questions relatives aux normes suivies :

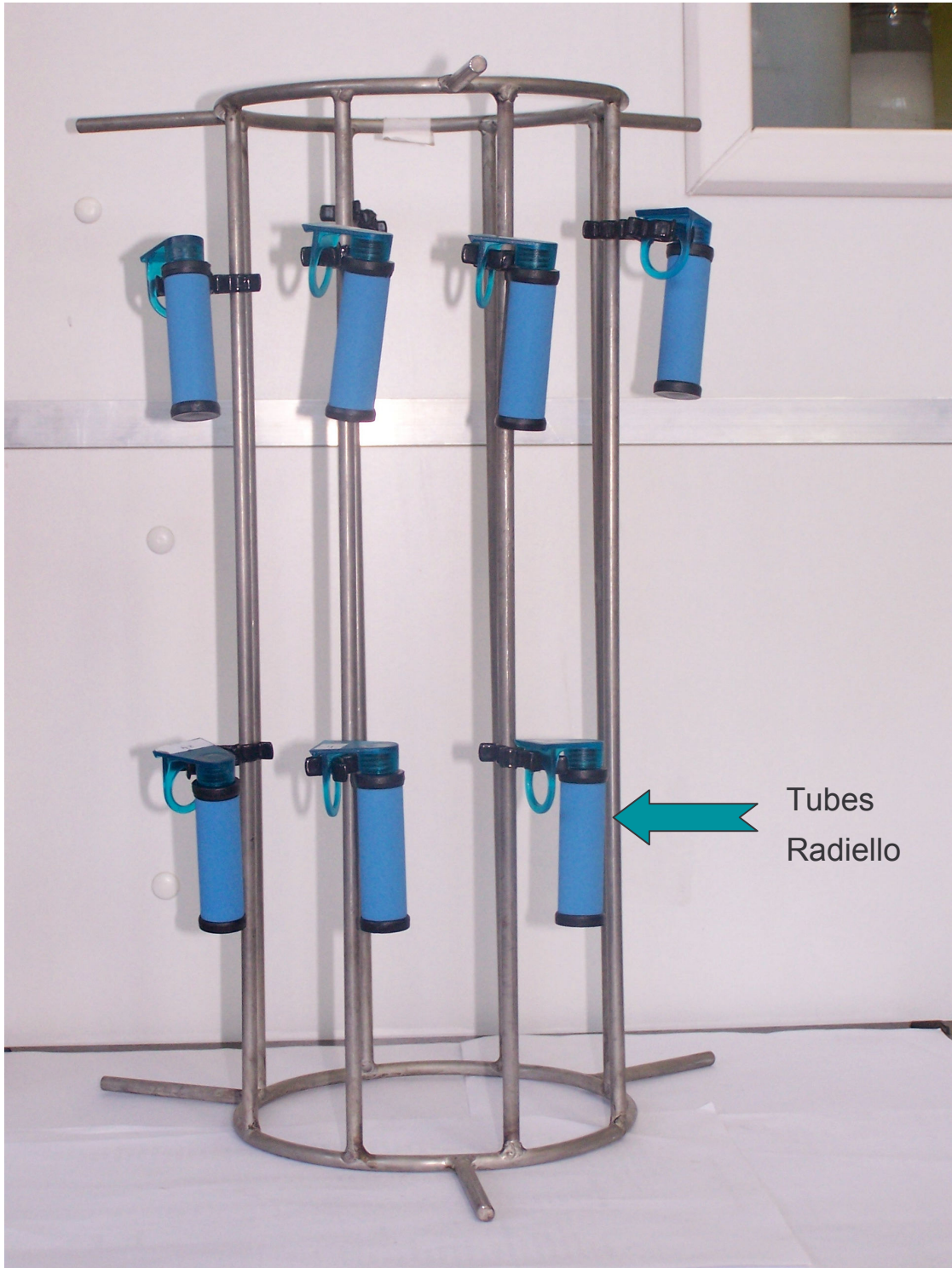
Pour la surveillance des aldéhydes, sur quelle(s) norme(s) vous appuyez-vous pour réaliser le prélèvement et l'analyse :

MERCI d'avoir pris le temps de répondre à ce questionnaire.

Annexe 2 : La chambre d'exposition



Annexe 3 : Tubes Radiello avec membranes disposés sur un portoir



Annexe 4 : Introduction des tubes passifs dans la chambre d'exposition

