



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Air intérieur – Etude 8/3

Mesure des composés organiques d'intérêt en air intérieur: composés carbonylés

Programme 2013

S. FABLE, 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'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 (MEDDE), et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie. Ils 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 au MEDDE et 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.

Depuis 2008, le LCSQA a vu sa mission d'appui technique élargie dans le domaine de la qualité de l'air intérieur, afin de répondre aux préoccupations croissantes des pouvoirs publics et des AASQA dans ce domaine. Ces travaux sont également financés par la Direction Générale de la Prévention des Risques du MEDDE.



Air intérieur

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Mesure des composés organique d'intérêt en air intérieur : composés carbonylés

Programme financé par la
Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR)

2013

S. FABLE, J.P. BLANQUET, L. CHIAPPINI

Ce document comporte 14 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur à l'Unité « Chimie, Métrologie, Essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Chimie, métrologie, Essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
LISTE DES ABBREVIATIONS ET ACCRONYMES	8
1. INTRODUCTION	9
1. MOYENS D'ESSAI	10
1.1 Méthodes testées.....	10
1.2 Conditions expérimentales des essais en atmosphères simulées	11
1.3 Organisation des essais en atmosphère réelle	12
2. EVALUATION DE LA MISE EN ŒUVRE DES PROTOCOLES « ECOLES ET CRECHES » POUR LA MESURE DE L'ACÉTALDEHYDE.....	13
1.4 Comparaison Sep-Pack®/radiello®.....	13
1.5 Comparaison mesure formaldéhyde et acétaldéhyde sur Sep-Pack®	14
3. PERFORMANCE DES TUBES DSD-DNPH.....	14
3.1 Mesure du formaldéhyde.....	16
3.2 Mesure de l'acétaldéhyde	16
4. CONCLUSIONS	17
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	18

RESUME

Classé cancérigène probable par l'IARC, omniprésent dans les environnements clos, l'acétaldéhyde est l'un des polluants majeur de l'air intérieur et va faire à ce titre l'objet de l'établissement de valeurs guide par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) dans le courant de l'année 2013.

Depuis 2007, le LCSQA-INERIS travaille sur la métrologie du formaldéhyde en air intérieur et depuis 2009 à l'évaluation des performances des moyens de mesure sur la durée d'échantillonnage préconisée par les protocoles pour sa surveillance dans les écoles et dans les crèches basés sur des mesures par tube passifs. Ainsi, depuis plus de six ans, les travaux du LCSQA ont permis l'évaluation des tubes passifs Radiello® mais également de nombreuses méthodes de mesure en continu pour la surveillance du formaldéhyde en air intérieur.

Depuis 2010, les travaux du LCSQA-INERIS ont eu pour objectif d'évaluer les protocoles établis pour la surveillance du formaldéhyde dans les écoles et dans les crèches. En 2013, ces protocoles ont été évalués pour la surveillance de l'acétaldéhyde. Les tubes à diffusion radiale Radiello® ont pour ce faire été testés en chambre d'exposition à deux niveaux de concentration différents.

Les nouveaux tubes passifs (cartouches DSD-DNPH, Diffusive Sampling Device-Dinitrophenylhydrazine) commercialisés par Supelco ont été évalués dans trois environnements différents : chambre d'exposition, air intérieur et air extérieur pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

Ces travaux ont permis d'établir les conclusions suivantes :

Evaluation de la mise en œuvre des protocoles écoles et crèches pour la mesure de l'acétaldéhyde

- Sur la base des essais réalisés en chambre d'exposition et compte tenu des écarts obtenus avec la méthode active et la concentration théoriquement générée dans la chambre, le tube Radiello® ne semble à ce jour pas adapté à la surveillance de l'acétaldéhyde en air intérieur. Des essais supplémentaires sont nécessaires pour identifier les paramètres perturbant la mesure (définition du débit de diffusion, présence d'interférent et en particulier de formaldéhyde...) et seront proposés en 2014.
- La mesure de l'acétaldéhyde sur tube actif semble perturbée par des phénomènes de compétition vis-à-vis de la réaction avec la DNPH avec le formaldéhyde, souvent plus concentré et dont la réaction est plus rapide, le carbone portant la fonction carbonyle étant plus électropositif et donc plus réceptif à l'attaque nucléophile de l'azote de la DNPH. Afin de valider cette hypothèse, des essais similaires en chambre de simulation pourront être menés en 2014 en générant l'acétaldéhyde seul, puis en mélange avec le formaldéhyde.

Evaluation des tubes DSD-DNPH® pour la mesure du formaldéhyde

- En chambre d'exposition et en air intérieur, les tubes DSD-DNPH® sont en bon accord avec les tubes Radiello, les tubes DSD-DNPH® se caractérisant néanmoins par une tendance à la sous-estimation.
- Les tubes DSD-DNP® ne semblent pas adaptés à des mesures dans des conditions de concentration faible. Une modification de la méthode analytique par injection d'un volume de solution extraite plus importante pourrait améliorer les limites de quantification.

Evaluation des tubes DSD-DNPH® pour la mesure de l'acétaldéhyde

Les tubes DSD-DNP® ne semblent à ce jour pas adaptés à la mesure de l'acétaldéhyde, quel que soit l'environnement considéré.

LISTE DES ABBREVIATIONS ET ACCRONYMES

ANSES	:	Agence Nationale de Sécurité Sanitaire,
COV	:	Composés Organiques Volatils,
DSD	:	Diffusive Sampling Device,
DNPH	:	2,4-DiNitroPhénylHydrazine,
HCSP	:	Haut Conseil de Santé Publique,
HPLC	:	High Performance Liquid Chromatography,
LCSQA	:	Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air,
IARC	:	International Agency for Research on Cancer,
INERIS	:	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques,
RDM	:	Régulateur de Débit Massique,
VGAI	:	Valeurs Guide Air Intérieur.

1. INTRODUCTION

En 2007, le Grenelle de l'Environnement a énoncé la nécessité d'une surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public, passant par le suivi d'un certain nombre de composés d'intérêt sanitaire. Or, afin d'interpréter les résultats de mesure, il est indispensable de disposer de valeurs de référence permettant de positionner les niveaux observés.

Cependant, pour la plupart des polluants, les données disponibles sont souvent insuffisantes pour établir ces valeurs de référence chez l'homme, ce qui limite l'interprétation des résultats de mesure et l'estimation de l'impact de la pollution de l'air intérieur sur la santé des populations.

C'est dans ce contexte que l'ANSES s'est autosaisie en octobre 2004 avec pour objectif l'élaboration de « valeurs guides de qualité d'air intérieur » (VGAI) constituant une base pour :

- Protéger la population des effets sanitaires liés à une exposition par inhalation
- Eliminer ou réduire les polluants ayant un effet néfaste sur la santé humaine.

Depuis, l'agence a publié des VGAI pour sept substances identifiées comme prioritaires : le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, le benzène, le naphtalène, le tétrachloroéthylène, le trichloréthylène et le dioxyde d'azote. Pour toutes excepté le monoxyde de carbone et le dioxyde d'azote, le Haut Conseil de Santé Publique (HCSP) a publié des valeurs repère pour la gestion de la qualité de l'air intérieur.

Sept autres substances¹ font l'objet de groupes de travail de l'ANSES ainsi que le présente le dernier rapport de mise à jour de la hiérarchisation des substances (ANSES, 2011). C'est le cas de l'acétaldéhyde, substance pour laquelle l'exposition par inhalation a été considérée comme majoritaire sur la base de l'occurrence de ses sources en air intérieur et de ses effets sanitaires.

Depuis 2007, le LCSQA-INERIS travaille sur la métrologie du formaldéhyde en air intérieur et depuis 2009, à l'évaluation des protocoles pour sa surveillance dans les écoles et dans les crèches, basés sur des mesures par tube passifs. Ainsi, depuis plus de six ans, les travaux du LCSQA ont permis l'évaluation des tubes passifs Radiello® mais également de nombreuses méthodes de mesure en continu pour la surveillance du formaldéhyde en air intérieur.

¹ Les sept substances faisant l'objet de l'établissement de VGAI par les groupes de travail de l'ANSES : acroléine, fluorène,-1,4-dichlorobenzène, furfural, acétaldéhyde, éthylbenzène, chloroforme.

En 2013, les objectifs des travaux du LCSQA sont doubles:

- Etendre les études d'évaluation métrologique jusque là focalisées sur le formaldéhyde à l'acétaldéhyde. Ainsi, les protocoles établis pour la surveillance du formaldéhyde dans les écoles et dans les crèches, vont être évalués pour la surveillance de l'acétaldéhyde. Notons que la mesure du formaldéhyde est poursuivie afin de consolider notre expertise et notre base de données sur ce polluant clef de l'air intérieur.
- Tester les nouveaux tubes passifs (cartouches DSD-DNPH, Diffusive Sampling Device-Dinitrophenylhydrazine) commercialisés par Supelco dans la chambre d'exposition de l'INERIS, dans des conditions représentatives des environnements intérieurs, dans un bureau, et en environnement extérieur, en parallèle des tubes passifs Radiello® et d'une méthode active, pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

2. MOYENS D'ESSAI

2.1 MÉTHODES TESTÉES

L'un des objectifs de cette étude est d'évaluer les performances de nouveaux tubes passifs, les tubes DSD-DNPH, développés par Uchiyama et al., 2004, commercialisés par Supelco et présentés sur la Figure 1.

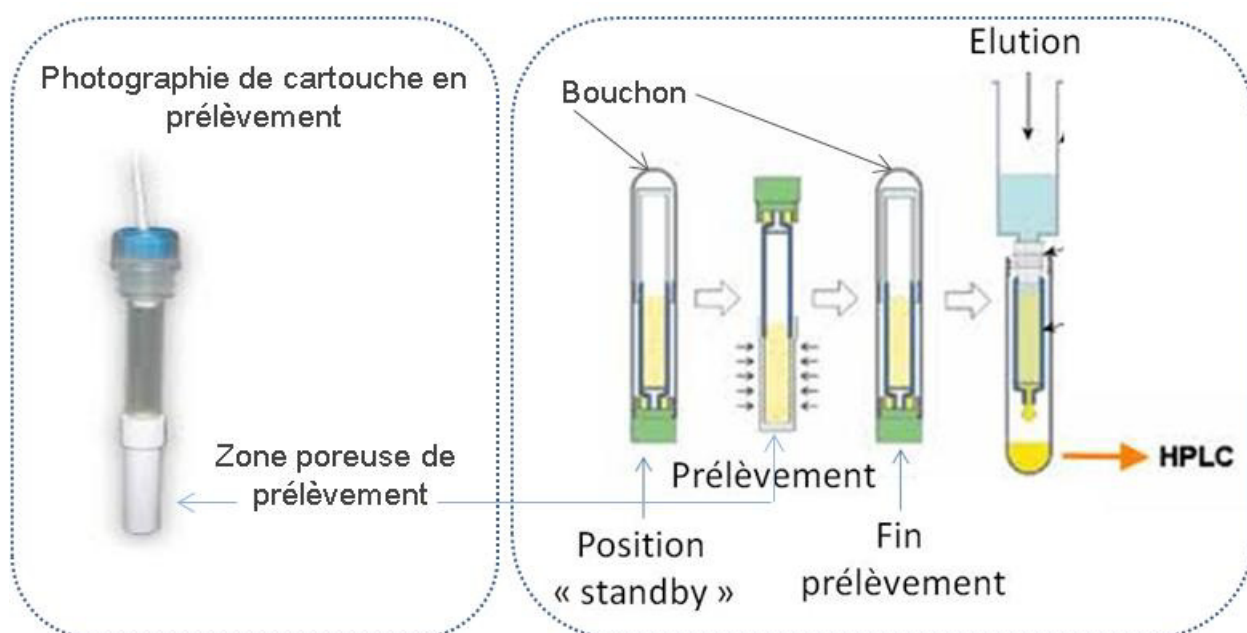


Figure 1 : Photographie d'une cartouche DSD-DNPH (gauche) et principe de fonctionnement (droite), d'après Uchiyama et al., 2004.

A réception, la cartouche est protégée par un bouchon (présenté sur la figure de droite). Pour initier le prélèvement, le bouchon est retiré, la cartouche est retournée et l'agent de dérivatisation tombe dans la zone poreuse blanche au travers de laquelle le prélèvement a lieu. Une fois le prélèvement terminé, la cartouche est à nouveau retournée et bouchée.

Elle est désorbée avec 5 mL d'acétonitrile et analysée en HPLC.

2.2 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DES ESSAIS EN ATMOSPHÈRES SIMULÉES

Les essais ont été réalisés dans la chambre d'exposition de l'INERIS, cylindre en pyrex de 150 L, permettant de recréer de manière répétable et maîtrisée, des conditions environnementales telles que la concentration en polluants, la température, l'humidité relative et la vitesse de vent, en s'affranchissant des variabilités climatiques et météorologiques et des interférents chimiques. Le contrôle de ces paramètres est en effet indispensable afin de valider les méthodes dans des conditions réelles, proches de celles rencontrées dans les environnements intérieurs.

Les paramètres suivants sont maîtrisés :

- *La concentration en polluants* : la génération d'atmosphères d'un système de double dilution, composé de dix régulateurs de débit massique, RDM,
- *La température*: la régulation de la température se fait grâce à la double paroi de la chambre où a lieu une circulation d'un mélange eau/éthylène glycol.
- *L'humidité relative (HR)* : la génération d'humidité se fait au moyen d'un circuit de production d'air humide.
- *La vitesse de vent* (0,2 à plusieurs m/s) : le vent est généré par une hélice à moteur.

Elle compte six points de prélèvements extérieurs pour les prélèvements dynamiques et un volume important à l'intérieur pour accueillir les moyens de prélèvement passifs.

Le suivi de l'ensemble de ces paramètres se fait en continu et les données sont enregistrées.

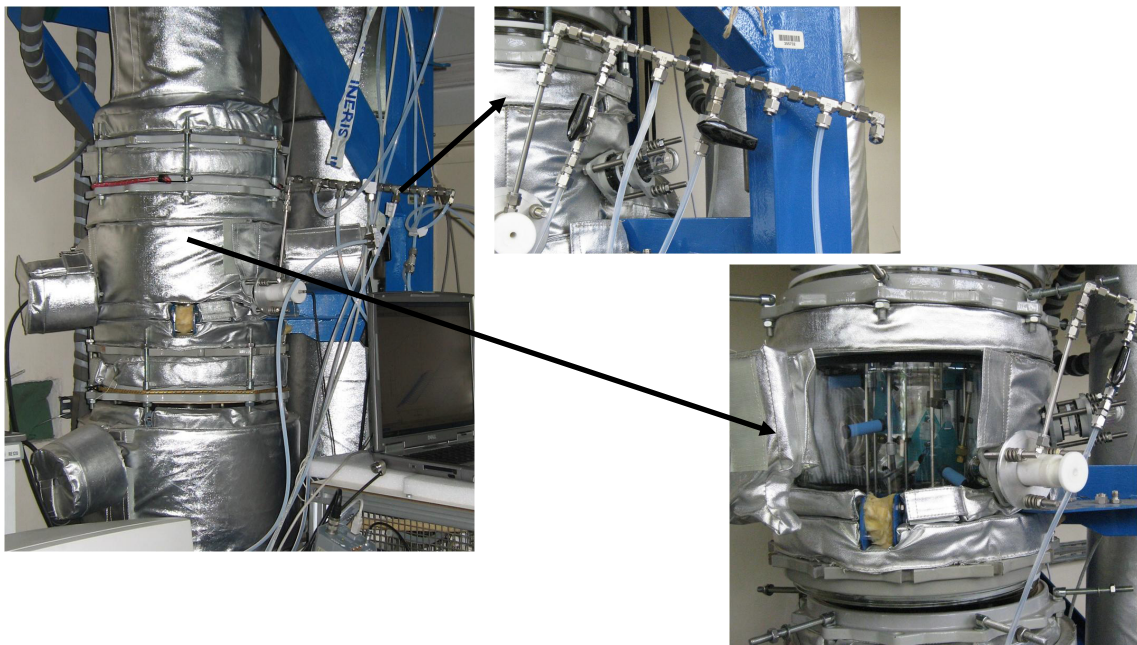


Figure 2 : Descriptif de la chambre d'exposition de l'INERIS

Afin d'évaluer la mise en œuvre des protocoles écoles et crèches pour la mesure de l'acétaldéhyde, deux niveaux de concentration en acétaldéhyde et formaldéhyde, générés simultanément dans la chambre, ont été testés, ~ 30 et $\sim 80 \mu\text{g m}^{-3}$, avec une vitesse de vent de $0,2 \text{ m s}^{-1}$, à 20°C et 50 % d'humidité relative. Deux essais par niveau de concentration ont été réalisés avec un temps d'exposition de 4,5 jours. Le formaldéhyde a été intégré aux essais afin de consolider notre expertise et notre base de données sur ce polluant clef de l'air intérieur.

Ainsi, pour chaque essai, huit tubes Radiello® code 165 plus un blanc ont été exposés durant 4,5 jours conformément aux protocoles rédigés pour la surveillance du formaldéhyde dans les écoles et les crèches (Rapport LCSQA-INERIS, 2012).

De plus, des prélèvements actifs sur cartouches Sep-Pack® ont été réalisés en parallèle des cartouches passives à raison d'un prélèvement le jour et un la nuit soit 9 prélèvements en tout.

En ce qui concerne les essais portant sur les tubes DSD-DNPH, ils n'ont pu être intégrés à l'ensemble des essais dans la chambre d'exposition en raison d'un retard de livraison.

Ainsi, 10 tubes DSD-DNPH ont été exposés simultanément aux tubes Radiello® code 165 lors du quatrième essai (à $80 \mu\text{g m}^{-3}$).

2.3 ORGANISATION DES ESSAIS EN ATMOSPHERE REELLE

Outre les essais en atmosphère simulée, les tubes DSD-DNPH ont été évalués dans deux autres milieux :

- **Test en air intérieur** : Dans un bureau inoccupé, 7 tubes DSN-DNPH ont été exposés durant 4,5 jours en parallèle de 5 tubes Radiello®.
- **Test en air extérieur** : Des essais en air extérieur ont également été réalisés durant 7 jours dans le cadre d'une campagne de surveillance de site industriel, pendant lesquels un tube Radiello® et un tube DSD-DNPH ont été exposés simultanément en 10 points de prélèvement différents.

Compte tenu des contraintes de terrain (gène occasionnée par les pompes de prélèvement Sep-Pack® dans le bureau et multiplicité des prélèvements sur 7 jours en air extérieur), aucune mesure active n'a pu être mise en œuvre en parallèle des tubes passifs.

3. EVALUATION DE LA MISE EN ŒUVRE DES PROTOCOLES « ECOLES ET CRECHES » POUR LA MESURE DE L'ACÉTALDEHYDE

Les résultats de mesure d'acétaldéhyde et formaldéhyde par Sep-Pack® et Radiello® pour les quatre essais sont présentés dans le tableau ci-dessous.

		Essai 1 (C théorique 30 µg m ⁻³)			Essai 2 (C théorique 30 µg m ⁻³)			Essai 3 (C théorique 80 µg m ⁻³)			Essai 4 (C théorique 80 µg m ⁻³)		
		Sep Pack®	Radiello®	Ecart Sep-Pack®/Radiello®	Sep Pack®	Radiello®	Ecart Sep-Pack®/Radiello®	Sep Pack®	Radiello®	Ecart Sep-Pack®/Radiello®	Sep Pack®	Radiello®	Ecart Sep-Pack®/Radiello®
Formaldéhyde	Moyenne	29,4	26,6	10 %	32,3	30,5	6 %	77,7	60,0	26 %	77,1	76,5	1 %
	Ecart-type	4,2	0,6		6,8	0,4		1,2	1,2		3,5	1,2	
	Dispersion	14	2		21	1		1	2		5	2	
Acétaldéhyde	Moyenne	35,1	18	64 %	36,3	19,2	62 %	56,5	36,8	42 %	82,5	42,7	64 %
	Ecart-type	16,3	0,3		11,6	0,2		1,6	0,9		28,7	0,5	
	Dispersion	46	2		31	1		3	2		34	1	

Tableau 1 : Concentrations moyennes en formaldéhyde et acétaldéhyde (µg m⁻³) mesurés par Sep-Pack® et Radiello®. Les écarts-type ((µg m⁻³), dispersions (%) et écart de mesure entre les deux méthodes (%) sont donnés

Notons que les valeurs de dispersion données pour la mesure active (Sep-pack®) ne correspondent pas à une répétabilité entre plusieurs prélèvements réalisés simultanément mais à une évaluation de la stabilité de génération dans la chambre.

3.1 COMPARAISON SEP-PACK®/RADIELLO®

En ce qui concerne la mesure du formaldéhyde, les écarts entre les deux méthodes sont inférieurs à 30 % avec un très bon accord pour trois essais sur les quatre. Ces écarts sont du même ordre de grandeur que les écarts mesurés lors des essais de 2011, dans les mêmes conditions expérimentales (Rapport LCSQA-INERIS, 2011). Aucune explication n'a été trouvée à ce jour concernant l'écart plus important observé lors de l'essai 3 alors que tous les paramètres expérimentaux sont identiques.

La comparaison actif/passif pour la mesure de l'acétaldéhyde présente en revanche des écarts élevés, compris entre 42 et 64 %, la mesure sur tube Radiello® se caractérisant par une tendance à la sous-estimation par rapport à la mesure sur tubes Sep-Pack®. Ces résultats sont similaires aux résultats d'études de comparaison des mêmes méthodes mais sur des temps d'exposition plus courts (48 heures), réalisées par le LCSQA (Rapport LCSQA-INERIS, 2008).

Sur la base de ces quatre essais et compte tenu des écarts obtenus avec la méthode active et la concentration théoriquement générée dans la chambre, le tube Radiello® ne semble à ce jour pas adapté à la surveillance de l'acétaldéhyde en air intérieur. Des essais supplémentaires sont nécessaires et seront proposés en 2014.

3.2 COMPARAISON MESURE FORMALDEHYDE ET ACETALDEHYDE SUR SEP-PACK®

Pour rappel, plusieurs prélèvements sur tube Sep-Pack® ont été réalisés successivement afin de couvrir toute la période d'exposition des tubes passifs. Les moyennes, dispersions et écarts-types donnés dans le Tableau 1 correspondent à l'ensemble de ces mesures.

Les valeurs très élevées de dispersion obtenue pour trois essais sur quatre (41, 31 et 34 %) pourraient suggérer une instabilité de génération.

Or, les valeurs obtenues pour le formaldéhyde sont beaucoup plus faibles (14, 21, 1 et 5 %) alors qu'elles devraient être comparables dans la mesure où les deux composés, formaldéhyde et acétaldéhyde, ont été générés simultanément, à partir de la même solution.

De plus, les concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde sont conformes aux concentrations théoriques attendues et constantes sur les quatre essais ce qui permet d'écarter un problème de génération dans la chambre de simulation.

Ces différences de comportement pourraient s'expliquer par une compétition entre les deux composés carbonylés vis-à-vis de la réaction avec la DNPH. La réaction du formaldéhyde est en effet la plus rapide, le carbone portant la fonction carbonyle étant plus électropositif et donc plus réceptif à l'attaque nucléophile de l'azote de la DNPH.

Ce phénomène serait d'autant plus important pour les prélèvements réalisés sur tube passif dans la mesure où la diffusion et le piégeage sur le tube dépendent fortement de la vitesse de réaction avec l'agent dérivatisant.

Afin de valider cette hypothèse, des essais similaires en chambre de simulation pourront être menés en 2014 en générant l'acétaldéhyde seul, puis en mélange avec le formaldéhyde.

4. PERFORMANCE DES TUBES DSD-DNPH

Le tableau ci-dessous présente les résultats de mesures en formaldéhyde et acétaldéhyde réalisées avec les tubes à diffusion : DSD-DNPH® et Radiello® dans les trois environnements différents : atmosphère simulée, intérieure et extérieure.

Tableau 2 : Concentrations moyennes en formaldéhyde et acétaldéhyde ($\mu\text{g m}^{-3}$) mesurés par DSD-DNPH et Radiello®. Les écarts-type ($\mu\text{g m}^{-3}$), dispersions (%) et écart de mesure entre les deux méthodes (%) sont donnés

	Essai atmosphère simulée 4 C théorique $80 \mu\text{g m}^{-3}$					Essai atmosphère réelle (bureau)			Essai atmosphère réelle (air extérieur)				
	Sep Pack®	DSD-DNPH®	Radiello®	Ecart DSD/Sep-Pack®	Ecart DSD/Radiello®	DSD-DNPH	Radiello®	Ecart DSD/Radiello®	Point de mesure	DSD-DNPH	Radiello®	Ecart DSD/Radiello®	
Formaldéhyde	Moyenne	77,1	69,8	76,5	10 %	9 %	10,0	11,8	17 %	1	< LQ	1,4	
	Ecart-type	3,5	2,7	1,2			0,6	0,3		2	< LQ	1,3	
	Dispersion	5	4	2			6	2		9	< LQ	1,5	
										4	< LQ	1,3	
										5	< LQ	1,3	
										6	0,5	1,5	101 %
										7	< LQ	1,4	
										8	< LQ	1,3	
										9	0,6	1,3	66 %
Acétaldéhyde	Moyenne	82,5	35,1	42,7	81 %	20%	3,0	4,5	40 %	1	1,1	1,5	31 %
	Ecart-type	28,7	16,3	0,5			0,1	0,2		2	1,3	0,8	-46 %
	Dispersion	34	46	1			4	3		9	1,2	0,8	-45 %
										4	1,5	2,2	37 %
										5	1,3	0,7	-55 %
										6	2,3	20,9	160 %
										7	1,0	0,7	-34 %
										8	1,3	0,7	-64 %
										9	17,4	90,8	136 %

4.1 MESURE DU FORMALDEHYDE

En ce qui concerne la mesure du formaldéhyde en chambre d'exposition et en air intérieur, les deux types de tubes passifs sont en bon accord avec des de 9 et 17%, les tubes DSD-DNPH se caractérisant néanmoins par une tendance à la sous-estimation par rapport aux tubes Radiello® et aux tubes actifs Sep-Pack® pour le cas des essais en chambre.

En air extérieur où les concentrations en formaldéhyde étaient basses, de l'ordre de $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ mesurés par les tubes Radiello, le tube DSD-DNPH présente pour la plus grande majorité des points de prélèvement, des résultats inférieurs à la limite de quantification de la méthode. Pour les deux points où les mesures sont disponibles, les écarts avec le tube Radiello sont de 66 et 101 %.

La quantité de solvant employée pour désorber les tubes DSD-DNPH, ainsi que recommandée par Uchiyama et al., 2004 est de 5 mL min⁻¹ soit 2.5 fois plus importante que les 2 mL nécessaires à la désorption des tubes Radiello®, pourrait expliquer ces différences de comportement. L'injection d'un volume plus important pour analyse (50 μL au lieu des 10 μL préconisés dans les travaux de Uchiyama et al., 2004) pourrait améliorer les limites de quantification.

4.2 MESURE DE L'ACÉTALDÉHYDE

Pour la mesure de l'acétaldéhyde en chambre d'exposition et en air intérieur, les deux types de tube présentent des résultats moins bons que pour le formaldéhyde avec des écarts de 20 et 40 %, les tubes DSD-DNPH se caractérisant toujours par une tendance à la sous-estimation par rapport aux tubes Radiello® et par un écart particulièrement élevé de 80 % par rapport aux Sep-Pack®.

En ce qui concerne les mesures en air extérieur, la comparaison entre les deux types de tubes présente des écarts particulièrement dispersés et élevés, compris entre -64 et 136 %. Les écarts les plus importants sont observés pour les concentrations les plus élevées (20, 9 et 98,8 $\mu\text{g m}^{-3}$) et ne peuvent donc être imputés aux niveaux faibles observés pour la plus grande majorité des points de mesure.

Ces écarts, encore plus importants que ceux observés en chambre d'exposition, pourraient s'expliquer par les conditions environnementales lors des prélèvements caractérisées par des températures faibles et des niveaux d'humidité relative élevés.

Le tube DSD-DNP ne semble donc à ce jour pas adapté à la mesure de l'acétaldéhyde, quel que soit le milieu.

5. CONCLUSIONS

Les travaux 2013 avaient pour objectif d'évaluer les protocoles établis pour la surveillance du formaldéhyde dans les écoles et dans les crèches pour la surveillance de l'acétaldéhyde. Les tubes à diffusion radiale Radiello ont pour ce faire été évalués en chambre d'exposition à deux niveaux de concentration différents.

Les nouveaux tubes passifs (cartouches DSD-DNPH) commercialisés par Supelco ont été évalués dans trois environnements différents : chambre d'exposition, air intérieur et air extérieur pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

Ces travaux ont permis d'établir les conclusions suivantes :

Evaluation de la mise en œuvre des protocoles écoles et crèches pour la mesure de l'acétaldéhyde

- Sur la base des quatre essais réalisés en chambre d'exposition et compte tenu des écarts obtenus avec la méthode active et la concentration théoriquement générée dans la chambre, le tube Radiello® ne semble à ce jour pas adapté à la surveillance de l'acétaldéhyde en air intérieur. Des essais supplémentaires sont nécessaires afin d'identifier les paramètres influant sur les résultats tels le débit de diffusion, les interférents et en particulier le formaldéhyde... et seront proposés en 2014.
- La mesure de l'acétaldéhyde sur tube actif semble perturbée par des phénomènes de compétition vis-à-vis de la réaction avec la DNPH avec le formaldéhyde. En effet, ce dernier est souvent plus concentré et sa réaction est plus rapide, le carbone portant la fonction carbonyle étant plus électropositif et donc plus réceptif à l'attaque nucléophile de l'azote de la DNPH. Ce phénomène serait d'autant plus important pour les prélèvements réalisés sur tube passif dans la mesure où la diffusion et le piégeage sur le tube dépendent fortement de la vitesse de réaction avec l'agent dérivatisant. Afin de valider cette hypothèse, des essais similaires en chambre de simulation pourront être menés en 2014 en générant l'acétaldéhyde seul, puis en mélange avec le formaldéhyde.

Evaluation des tubes DSD-DNPH pour la mesure du formaldéhyde

- En chambre d'exposition et en air intérieur, les tubes DSD-DNPH sont en bon accord avec les tubes Radiello® et les tubes Sep-pack®, les tubes DSD-DNPH se caractérisant néanmoins par une tendance à la sous-estimation
- Les tubes DSD-DNP ne semblent pas adaptés à des mesures dans des conditions de concentration faible. Une modification de la méthode analytique par injection d'un volume de solution extraite plus importante pourrait améliorer les limites de quantification.

Evaluation des tubes DSD-DNPH pour la mesure de l'acétaldéhyde

- Les tubes DSD-DNP ne semblent à ce jour pas adaptés à la mesure de l'acétaldéhyde, quel que soit le milieu.

6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANSES Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur: évolution de la méthode d'élaboration des valeurs guides de qualité d'air intérieur - Disponible sur <http://www.anses.fr/Documents/AIR2010sa0307Ra.pdf>, 2011:

Rapport LCSQA-INERIS Note Air intérieur: métrologie du formaldéhyde - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/note-air-interieur-metrologie-formaldehyde>, 2011:

Rapport LCSQA-INERIS Guide d'application pour la surveillance du formaldéhyde et du benzène dans les établissements d'enseignement, d'accueil de la petite enfance et d'accueil de loisirs - Disponible en ligne <http://www.lcsqa.org/rapport/2012/ineris/guide-surveillance-formaldehyde-benzene-etablissements-enseignement-enfance>, 2012:

Rapport LCSQA-INERIS and L. Chiappini Mesure du formaldéhyde - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/action/2008/air-interieur/mesure-formaldehyde>, 2008:

Uchiyama, S., S. Aoyagi and M. Ando Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air - Atmospheric Environment, 38, 2004: 6319-6326