



Mesures des composés organiques d'intérêt en air intérieur : acétaldéhyde




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

INERIS

MESURES DES COMPOSES ORGANIQUES D'INTERET EN AIR INTERIEUR : ACETALDEHYDE

L. CREVE, B. FABBRI, S. VERLHAC (INERIS)

2014

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Barbara FABBRI Stéphane VERLHAC	Caroline MARCHAND	Nicolas ALSAC
Qualité	Responsables études Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle CARA Direction des Risques Chroniques
Visa			



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, 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'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). 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.

TABLE DES MATIERES

1. RESUME.....	6
2. INTRODUCTION	8
3. METHODES MISES EN ŒUVRE	8
3.1.1 Prélèvement passif	9
3.1.2 Prélèvement actif	11
4. PERFORMANCE DES SUPPORTS PASSIFS POUR LA MESURE DE L'ACETALDEHYDE ...	11
4.1 Évaluation des tubes DSD-DNPH et Radiello en conditions réelles	11
4.2 Comparaison des supports passif Radiello et DSD-DNPH pour des mesures de formaldéhyde et acétaldéhyde en atmosphère simulée.....	13
4.2.1 Conditions expérimentales des essais en atmosphères simulées	13
4.2.2 Génération d'acétaldéhyde seul	15
4.2.3 Génération simultanée d'acétaldéhyde et de formaldéhyde.....	16
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	20

1. RESUME

En 2013, de nouveaux tubes passifs (tubes DSD-DNPH) commercialisés par Supelco ont été évalués et ne semblaient pas adaptés à la mesure de l'acétaldéhyde ni à celle du formaldéhyde dans des conditions de faibles concentrations. Les essais conduits en 2014 en adaptant le protocole analytique (modification du volume d'injection : 50 µl au lieu de 10 µl préconisé par le fabricant des extraits des tubes DSD-DNPH) ont permis d'obtenir des résultats supérieures à la limite de quantification du formaldéhyde pour des concentrations ambiantes faibles et proches de celles rencontrées en 2013.

De plus, en 2013, le protocole établi pour la surveillance du formaldéhyde dans les écoles et dans les crèches a été évalué pour le suivi potentiel de l'acétaldéhyde. Ces travaux ont pointé un problème métrologique lors de l'utilisation des tubes passifs pour la mesure de l'acétaldéhyde en présence de formaldéhyde. Afin de valider ceci, des essais similaires à ceux conduits en 2013 en chambre d'exposition ont été menés en 2014 à différents rapport molaire entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

Ainsi, la compilation des résultats des essais de 2013 et 2014 fait ressortir :

- Une bonne efficacité des tubes passifs (Radiello 165 et DSD-DNPH) pour la mesure de l'acétaldéhyde en atmosphère vierge d'interférent (i.e. formaldéhyde) en comparaison à la méthode par prélèvement actif (écarts inférieurs au pourcent)
- Pour la mesure du formaldéhyde en présence d'acétaldéhyde, les écarts entre les différents supports de prélèvements sont tous inférieurs à 15 % quel que soit les niveaux de concentrations ou les rapports molaires entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Ces résultats sont recevables et cohérents avec ceux observés lors d'études précédentes. Il existe toutefois une tendance à la sous-estimation systématique des DSD-DNPH de l'ordre de 10 à 15% par rapport au prélèvement actif alors que la sous-estimation des Radiello 165 n'excède pas 7%
- Pour la mesure de l'acétaldéhyde, lorsque celui-ci est en excès ou dans les mêmes proportions molaires que le formaldéhyde, les écarts entre les différents supports de prélèvement sont du même ordre de grandeur que pour la mesure du formaldéhyde.
- A contrario, lorsque le formaldéhyde est en excès par rapport à l'acétaldéhyde (rapport 1,5), la mesure de ce dernier par tubes passifs (Radiello ou DSD-DNPH) est significativement sous-estimée (60 à 74%) par rapport aux prélèvements réalisés par tubes actif.

Ainsi, il semble avéré qu'un phénomène de compétition entre l'acétaldéhyde et le formaldéhyde existe vis à vis de la réaction avec la DNPH. La cinétique de réaction du formaldéhyde est plus rapide que celle de l'acétaldéhyde en raison du carbone portant la fonction carbonyle plus électropositif et donc plus réceptif à l'attaque nucléophile de l'azote de la DNPH. Ce phénomène n'apparaît que 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. Ce phénomène est d'autant plus important que le formaldéhyde est excès par rapport à l'acétaldéhyde.

Ainsi le LCSQA recommande :

- ✓ la modification du protocole initial défini par Uchiyama et al., 2004 concernant le volume de désorption en cas d'utilisation des tubes DSD-DNPH en présence de faibles niveaux d'aldéhydes ;
- ✓ préférentiellement l'utilisation des tubes passifs Radiello 165 en raison d'une tendance systématique de sous-estimation par les tubes DSD-DNPH pour la mesure des aldéhydes ;
- ✓ la réalisation de prélèvements actifs en complément des prélèvements passifs pour la surveillance de milieux dont les proportions des différents aldéhydes ne sont pas connues ;
- ✓ des essais complémentaires à des rapports molaires (F/A) et des niveaux de concentrations supérieurs à ceux déjà testés, en accord avec les mesures rencontrés dans la littérature, afin d'asseoir la robustesse des conclusions de ces essais.

2. INTRODUCTION

En 2013, le protocole établi pour la surveillance du formaldéhyde dans les écoles et dans les crèches a été évalué pour le suivi potentiel de l'acétaldéhyde. Ces travaux ont pointé un problème métrologique lors de l'utilisation des tubes passifs pour la mesure de l'acétaldéhyde en présence de formaldéhyde. Une hypothèse avancée est que le carbone portant la fonction carbonyle étant plus électropositif pour le formaldéhyde et donc plus réceptif à l'attaque nucléophile de l'azote de la DNPH, ceci occasionnerait une sous-estimation des concentrations en acétaldéhyde. Afin de valider celle-ci, des essais similaires à ceux conduits en 2013 en chambre d'exposition ont été menés en 2014 à différents rapport molaire entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

En 2013 également, de nouveaux tubes passifs (tubes DSD-DNPH) commercialisés par Supelco ont été évalués et ne semblaient pas adaptés à la mesure de l'acétaldéhyde ni à celle du formaldéhyde dans des conditions de faibles concentrations. En 2014, de nouveaux essais ont été réalisés en adaptant le protocole analytique à la spécificité des tubes DSD-DNPH concernant leur volume d'extraction.

3. METHODES MISES EN ŒUVRE

Il existe à ce jour deux normes de référence 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, la 2,4-DNPH (2,4-DiNitroPhénylHydrazine), imprégné sur un tube d'adsorption afin de former un complexe émettant dans l'UV, ainsi que le montre la Figure 1. Ce sont les hydrazones ainsi formées qui sont extraits par solvant (acétonitrile) et analysées par chromatographie liquide haute performance et détection UV (HPLC-UV). Plus précisément, la dérivatisation consiste à substituer un groupement fonctionnel par un autre groupement pour faciliter son piégeage ou sa détection (amplification du signal de réponse).

Le champ d'application de ces deux méthodes couvre l'analyse du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

Comparativement aux méthodologies employées pour la surveillance réglementaire du benzène en air ambiant, l'échantillonnage passif, bien que présentant une facilité d'utilisation accrue, présente un niveau d'incertitude supérieur à l'échantillonnage actif qui garantit une meilleure diffusion du polluant sur l'adsorbant et un volume de prélèvement beaucoup plus précis. Pour cette étude, les prélèvements actifs seront donc considérés comme référence pour l'interprétation des prélèvements passifs.

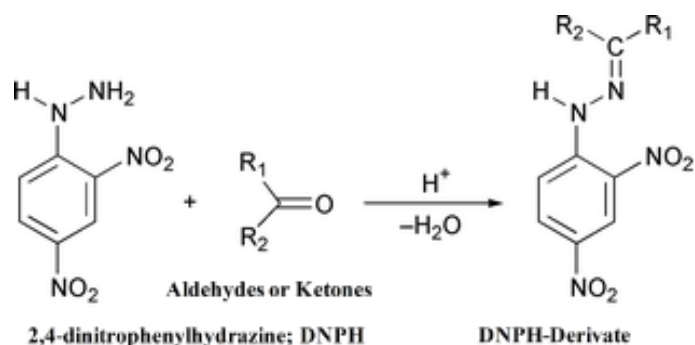


Figure 1. Principe de chimisorption du formaldéhyde, réaction des composés carbonylés avec la DNPH

3.1.1 Prélèvement passif

Le prélèvement passif (NF ISO 16000-4) est usuellement réalisé à l'aide de tubes à diffusion radiale, de type Radiello®. Le tube Radiello code 165 est un filet en acier inoxydable (100 mesh) rempli de fluorosil et revêtu de 2,4-DNPH. Ces tubes, présentés en Figure 2, sont introduites dans des corps diffusifs cylindriques poreux favorisant la diffusion et l'adsorption sur toute la surface du cylindre et non uniquement à son extrémité comme ce peut être le cas lors de l'utilisation de tubes à diffusion axiale. Les débits de diffusion des composés adsorbables sur ces tubes ont été définis en conformité avec les référentiels en vigueur (NF EN 13528-1, 2 & 3) et sont fournis par le fabricant 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, de l'adsorbant, de la concentration, du temps d'échantillonnage et des conditions environnementales (température ambiante lors du prélèvement, vitesse de vent...).

Les limites de détection sont de l'ordre de $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ pour un prélèvement de 4,5 jours pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.



Figure 2. Photographie d'une tube Radiello® code 165 (gauche) et du corps diffusif dans lequel elle doit être introduite pour le prélèvement (droite)

D'autres types de supports de prélèvement que les Radiello sont commercialisés dont les tubes DSD-DNPH, développés par Uchiyama et al., 2004¹ commercialisés par Supelco et présentés sur la Figure 3. L'un des objectifs de cette étude est d'évaluer leurs performances.

Les limites de détection sont de l'ordre de $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour un prélèvement de 4.5 jours pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

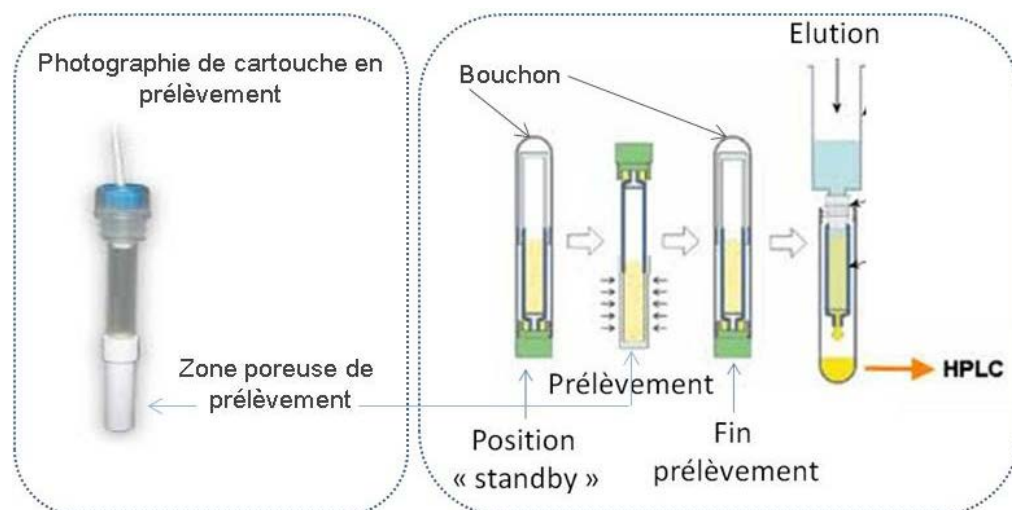


Figure 3. Image d'une tube DSD-DNPH (gauche) et principe de fonctionnement (droite), d'après Uchiyama et al., 2004

En 2013, les résultats des essais avaient conclu à une sous-estimation des concentrations en acétaldéhyde et une difficulté à mesurer le formaldéhyde présent en faible concentration (air extérieur).

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

¹ 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

3.1.2 Prélèvement actif

Les prélèvements peuvent être réalisés en actif (NF ISO 16000-3), c'est à dire par pompage au travers d'un tube contenant l'adsorbant. Les tubes sont commercialisés par Waters (tubes de type Sep-Pak[®] Figure 4) ou par Supelco (tubes de type LpDNPH[®]).

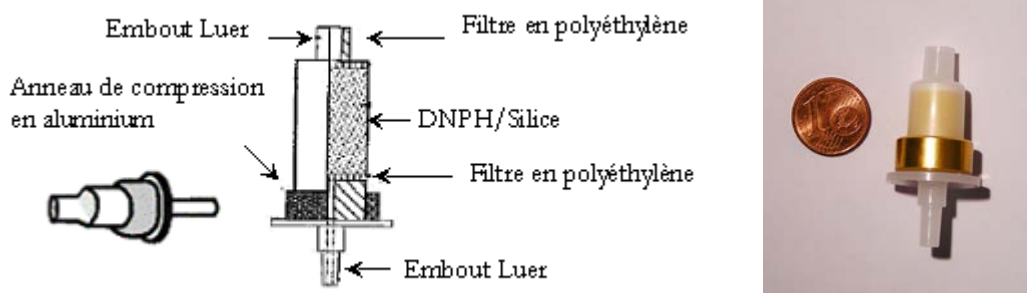


Figure 4. Schéma (gauche) et photographie (droite) d'une tube Sep-Pak

Les limites de détection sont de l'ordre du microgramme par mètre cube pour les tubes actifs dans le cas d'un volume de prélèvement d'une centaine de litres pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

4. PERFORMANCE DES SUPPORTS PASSIFS POUR LA MESURE DE L'ACETALDEHYDE

Les tubes passifs présentés au paragraphe 3 ont été testés cette année par le LCSQA/INERIS dans trois environnements différents : en air intérieur (bureau), en air extérieur et en atmosphère simulée (chambre d'exposition de l'INERIS),.

4.1 Évaluation des tubes DSD-DNPH et Radiello en conditions réelles

Pour rappel, la quantité de solvant employée pour désorber les tubes DSD-DNPH, ainsi que recommandée par Uchiyama et al., 2004 est de 5 mL soit 2,5 fois plus importante que les 2 mL nécessaires à la désorption des tubes Radiello[®]. Afin de compenser cette différence et améliorer les limites de quantification posant problème à l'interprétation des résultats obtenus en 2013, le volume d'injection pour l'analyse a été porté cette année à 50 µL au lieu des 10 µL préconisés dans les travaux de Uchiyama et al., 2004.

Deux essais en condition réelle et présentant des niveaux de concentration différents (air intérieur et air extérieur) ont donc été réalisés :

- essai en air intérieur : dans un bureau inoccupé, 4 tubes DSN-DNPH et 4 tubes Radiello[®] 165 ont été exposés durant 4,5 jours en parallèle. Le renouvellement d'air de la pièce a été assuré par la ventilation mécanique contrôlée (VMC) ;
- essai en air extérieur : 4 tubes DSN-DNPH et 4 tubes Radiello[®] 165 ont été exposés durant 4,5 jours en parallèle sur le site de l'INERIS à Verneuil en Halatte (fond urbain).

Le Tableau 1 et la Figure 5 synthétisent les résultats de ces deux essais.

Tableau 1. Synthèse des résultats des essais réalisés en 2013 et 2014 pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde en conditions réelles.

		Formaldéhyde ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (F)			Acétaldéhyde ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (A)			Ratio molaire F/A
		Moyenne	écart-type	Dispersion	Moyenne	écart-type	Dispersion	
Air intérieur 2014	Radiello	12,3	0,2	2%	9,2	0,2	2%	2
	DSD-DNPH	11,6	0,1	1%	7,7	0,2	3%	2,2
	écart relatif Radiello/DSD-DNPH	5%			16%			
Air extérieur 2014	Radiello	1,1	0,1	10%	3,0	0,03	1%	0,6
	DSD-DNPH	0,7	0,01	1%	2,4	0,1	3%	0,5
	écart relatif Radiello/DSD-DNPH	41%			20%			
Air intérieur 2013	Radiello	11,8	0,3	2%	4,5	0,1	3%	3,8
	DSD-DNPH	10,0	0,6	6%	3,0	0,1	4%	5
	écart relatif Radiello/DSD-DNPH	16%			42%			
Air extérieur 2013	Radiello	1,3	0,08	6%	0,9	0,6	70%	2,2
	DSD-DNPH	< LQ	-	-	1,2	0,2	13%	
	écart relatif Radiello/DSD-DNPH	-			30%			

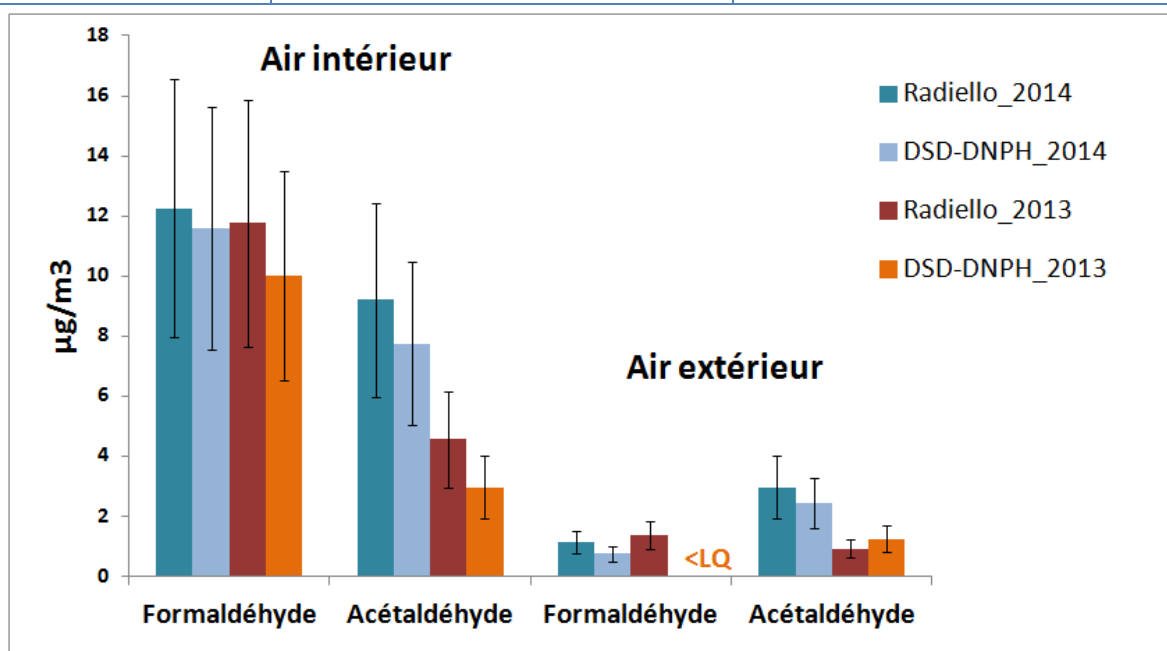


Figure 5. Concentrations moyenne en formaldéhyde et acétaldéhyde ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) mesurés par Radiello et DSD-DNPH en air intérieur pendant les essais mené en 2013 et en 2014

Pour les mesures en air extérieur, la modification du volume d'injection (50 μl au lieu de 10 μl) des extraits des tubes DSD-DNPH a permis d'obtenir des résultats supérieurs à la limite de quantification du formaldéhyde pour des concentrations ambiantes faibles et proches de celles rencontrées en 2013. Les écarts-relatifs entre les deux types de tubes passifs de 41% pour la mesure du formaldéhyde et 20% pour l'acétaldéhyde ne sont pas significatifs en raison des faibles niveaux de concentrations rencontrés (proche de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ en formaldéhyde).

En air intérieur, pour des concentrations proches de la dizaine de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en formaldéhyde l'écart entre les deux types de tubes passifs est moindre en 2014 qu'en 2013 (5% au lieu de 16%). Les concentrations deux fois plus fortes en acétaldéhyde en 2014 (9,2 en 2014 pour 4,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2013) peuvent expliquer la baisse d'écart entre les deux types de tubes passifs pour la mesure de ce composé (16 vs 42%) mais les tubes DSD-DNPH se caractérisent toujours par une tendance à la sous-estimation par rapport aux tubes Radiello.

4.2 Comparaison des supports passif Radiello et DSD-DNPH pour des mesures de formaldéhyde et acétaldéhyde en atmosphère simulée

4.2.1 Conditions expérimentales des essais en atmosphères simulées

Les essais en atmosphères simulées ont été réalisés dans la chambre d'exposition de l'INERIS qui permet de générer de manière contrôlée des conditions environnementales telles que la concentration en polluants, la température, l'humidité relative et la vitesse de vent. Ces paramètres sont essentiels afin de valider les méthodes dans des conditions réelles ou proches de celles rencontrées dans les environnements intérieurs. Le fonctionnement de la chambre d'exposition a été ajusté de façon à ce que les paramètres environnementaux soient représentatifs des conditions d'air intérieur en particulier, 50% d'humidité relative, 20°C la température et 0,2 m/s la vitesse du vent.

Les vitesses d'air habituellement rencontrées en environnements intérieurs non professionnels sont de l'ordre de 0,05 à 0,1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (ANSES, 2011). En revanche, les échantillonneurs à diffusion radiale requièrent une vitesse minimale frontale de l'ordre de 0,1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La valeur de 0,2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ retenu est un compromis entre cette valeur minimale et le brassage nécessaire à garantir une bonne homogénéité de l'atmosphère générée dans la chambre d'exposition.

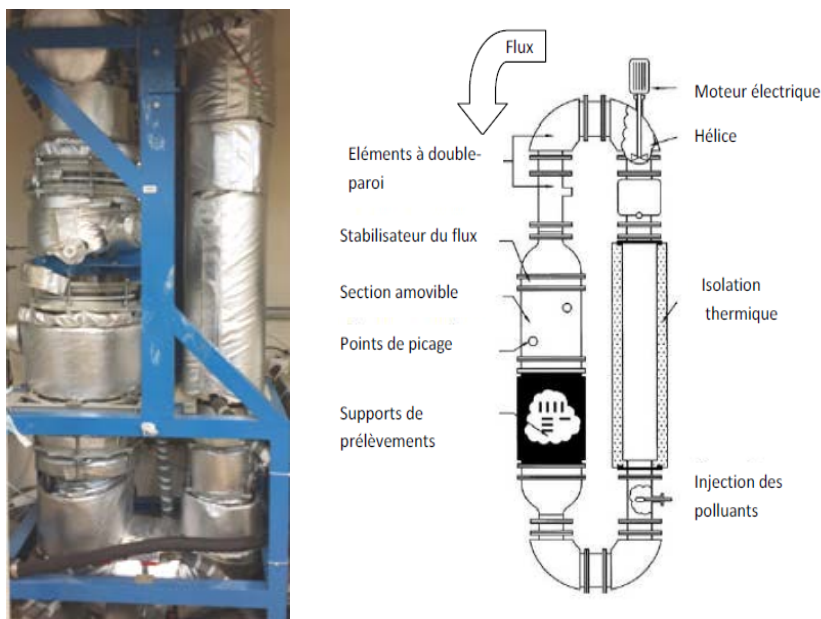


Figure 6. Schéma de la chambre d'exposition

Les travaux réalisés en 2013 sur certains tubes passifs (paragraphe 3.1.1) ont pointé un problème métrologique lors de l'utilisation de ceux-ci pour la mesure de l'acétaldéhyde en présence de formaldéhyde. Ainsi de nouveaux essais ont été réalisés en 2014 :

- Le premier essai a porté sur la génération d'acétaldéhyde seul à une concentration proche de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ afin de vérifier l'efficacité de mesures de ces tubes en l'absence d'interférents (e.g. formaldéhyde).
- Pour le second essai, un mélange formaldéhyde/acétaldéhyde (F/A) a été généré à respectivement 21 et $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et correspondant à un rapport molaire $F/A = 1$.
- Pour le troisième essai, un mélange formaldéhyde/acétaldéhyde (F/A) a été généré à respectivement 11 et $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et correspondant à un rapport molaire $F/A = 0,5$.

Lors des essais réalisés en 2013, deux mélanges formaldéhyde/acétaldéhyde (F/A) avaient été générés à 30 et $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ correspondant chacun à un rapport molaire F/A de 1,5. Les résultats de ces essais ont également été repris pour compléter l'exploitation des résultats obtenus en 2014 et permettre d'avoir des conditions de prélèvement où l'acétaldéhyde se retrouve en excès, en défaut et dans les mêmes proportions molaires que le formaldéhyde.

Pour chaque essai, dix tubes Radiello® code 165 ont été exposés simultanément aux 10 tubes DSD-DNPH durant 4,5 jours conformément aux protocoles rédigés pour la surveillance du formaldéhyde dans les écoles et les crèches². De plus l'analyse d'un blanc de laboratoire pour chaque type de tube a été réalisée.

² <http://www.lcsqa.org/rapport/2012/ineris/guide-surveillance-formaldehyde-benzene-etablissements-enseignement-enfance>

Plusieurs prélèvements sur tube Sep-Pak ont été réalisés en parallèle des tubes passifs à raison d'un prélèvement le jour et d'un la nuit soit 9 prélèvements répartis sur toute la durée d'exposition pour assurer le suivi de la génération. En effet, la méthode d'échantillonnage décrite dans la norme 16000-3 ne doit pas excéder 24h. Ainsi, les valeurs de dispersion calculées (Tableau 2 et Tableau 3) pour la mesure active ne correspondent pas, comme dans le cas des supports passifs, à une répétabilité de mesure entre plusieurs prélèvements réalisés simultanément mais à une estimation des oscillations temporelles pendant la génération en chambre d'exposition.

4.2.2 Génération d'acétaldéhyde seul

Les incertitudes présentées incluent la variabilité inter échantillons et l'incertitude analytique pour chacun des supports. Ces incertitudes correspondent aux barres d'erreurs de la Figure 7.

Tableau 2: Résultats des mesures réalisées par Sep-Pak, Radiello et DSD-DNPH en chambre d'exposition lors de la génération d'acétaldéhyde seul.

	Acétaldéhyde ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Moyenne	Ecart-type	Dispersion	Incertitudes (k=2)
Sep-Pak	27,3	2,0	7%	26%
Radiello 165	27,6	0,4	1%	34%
DSD-DNPH	26,8	0,8	3%	47%

A noter une incertitude analytique supérieure pour les tubes DSD-DNPH s'expliquant par un volume d'extraction deux fois plus grand que pour les tubes Radiello 165.

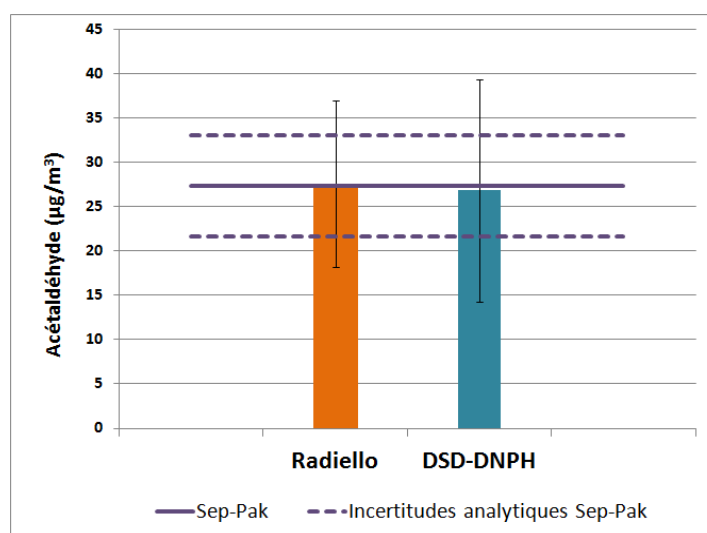


Figure 7. Concentrations moyennes en acétaldéhyde mesurées par Sep-pak, Radiello et DSD-DNPH en chambre d'exposition suite à une génération d'environ $30\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La dispersion inter échantillon calculée pour chacun des deux types de tubes passifs (1% pour les Radiello 165 et 3% pour les DSD-DNPH) démontre une très bonne répétabilité de ces tubes. De même, les concentrations calculées sont corrélées à celle obtenues avec les prélèvements actifs réalisés par Sep-Pak et confirment donc la justesse des débits de diffusion théoriques fournis pour les fabricants de Radiello 165 et de DSD-DNPH pour l'adsorption de l'acétaldéhyde en atmosphère vierge d'interfèrent, aux niveaux de concentrations testés.

4.2.3 Génération simultanée d'acétaldéhyde et de formaldéhyde

Le Tableau 3 synthétise les résultats obtenus pour l'ensemble des essais.

Tableau 3. Synthèse des résultats des essais réalisés en 2013 et 2014 pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde en chambre d'exposition.

		Formaldéhyde ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Acétaldéhyde ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
		Moyenne	écart-type	Dispersion	Moyenne	écart-type	Dispersion
Acétaldéhyde 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et formaldéhyde 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Rapport molaire F/A = 0,5 2014	Sep-Pak	20,6	1,0	5%	27,3	2,0	7%
	Radiello	19,2	0,4	2%	27,6	0,4	1%
	DSD-DNPH	17,7	0,6	4%	26,8	0,8	3%
	écart relatif sep- Pak/Radiello	7%			13%		
	écart relatif sep- Pak/DSD-DNPH	15%			15%		
	écart relatif Radiello/DSD-DNPH	8%			1%		
Acétaldéhyde 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et formaldéhyde 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Rapport molaire F/A = 1 2014	Sep-Pak	11,2	1,7	15%	34,0	1,1	3%
	Radiello	10,5	0,7	6%	29,8	1,7	5%
	DSD-DNPH	9,8	0,6	6%	29,4	1,3	4%
	écart relatif sep- Pak/Radiello	7%			11%		
	écart relatif sep- Pak/DSD-DNPH	14%			10%		
	écart relatif Radiello/DSD-DNPH	7%			1%		
Acétaldéhyde 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et formaldéhyde 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Rapport molaire F/A = 1,5 2013	Sep-Pak	31,9	6,7	21%	35,8	11,3	31%
	Radiello	30,5	0,4	1%	19,2	0,2	1%
	DSD-DNPH	Non exposés lors de cet essai					
	écart relatif sep- Pak/Radiello	4%			60%		
acétaldéhyde 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et formaldéhyde 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Rapport molaire F/A = 1,5 2013	Sep-Pak	77	3,4	4%	82,0	28,6	35%
	Radiello	76,5	1,2	2%	42,7	0,5	1%
	DSD-DNPH	69,5	2,6	4%	37,8	0,8	2%
	écart relatif sep- Pak/Radiello	0,3%			63%		
	écart relatif sep- Pak/DSD-DNPH	10%			74%		
	écart relatif Radiello/DSD-DNPH	10%			12%		

En ce qui concerne la mesure du formaldéhyde, quel que soit les niveaux de concentrations ou les rapports molaires entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, les écarts entre les différents supports de prélèvements sont tous inférieurs à 15 %. Ces écarts sont cohérents et du même ordre de grandeur que les écarts mesurés lors des essais de 2011³ et 2013, dans les mêmes conditions expérimentales. Il existe toutefois une tendance à la sous-estimation systématique des DSD-DNPH de l'ordre de 10 à 15% par rapport au prélèvement actif alors que la sous-estimation des Radiello 165 n'excède pas 7%.

Pour la mesure de l'acétaldéhyde, lorsque celui-ci est en excès ou dans les mêmes proportions molaires que le formaldéhyde, les écarts entre les différents supports de prélèvement sont du même ordre de grandeur que pour la mesure du formaldéhyde. A contrario, lorsque le formaldéhyde est en excès par rapport à l'acétaldéhyde (rapport molaire 1,5), la mesure de ce dernier par tubes passifs (Radiello ou DSD-DNPH) est significativement sous-estimée par rapport aux prélèvements réalisés par tubes actifs.

Cette sous-estimation :

- varie de 60% (Radiello 165) à 74% (DSD-DNPH) par rapport aux mesures réalisées par prélèvement actif (Sep-Pak) ;
- est parfaitement répétable (dispersion de 1 à 4% selon le type de support passif) ;
- semble indépendante du niveau de concentration (résultat similaire à 30 et 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour un même rapport molaire F/A = 1,5)

Ainsi, il semble avéré qu'un phénomène de compétition entre l'acétaldéhyde et le formaldéhyde existe vis à vis de la réaction avec la DNPH. La cinétique de réaction du formaldéhyde est plus rapide que celle de l'acétaldéhyde en raison du carbone portant la fonction carbonyle plus électropositif et donc plus réceptif à l'attaque nucléophile de l'azote de la DNPH. Ce phénomène n'apparaît que 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. Ce phénomène est d'autant plus important que le formaldéhyde est en excès par rapport à l'acétaldéhyde.

A noter qu'une dispersion plus importante est constatée pour la mesure de l'acétaldéhyde par tube actif (Sep-Pak) pour les essais aux ratios molaires de 1.5 pouvant être causée par une instabilité du système de génération de la chambre d'exposition. Ces essais correspondent aux résultats pour lesquels on constate une sous-estimation de la mesure de l'acétaldéhyde par tubes passifs. Techniquement, une génération instable ne devrait pas impacter l'adsorption chimique des tubes passifs, ceux-ci étant utilisés usuellement en air intérieur en milieu turbulent. Il conviendrait toutefois de confirmer que la sous-estimation de la mesure par tubes passifs n'est pas induite par le système de génération et ainsi réaliser des essais complémentaires à des rapports molaires (F/A) et des niveaux de concentrations supérieures, en accord avec les mesures rencontrés dans la littérature.

³ LCSQA-INERIS 2011 Note Air intérieur: métrologie du formaldéhyde - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/note-air-interieur-metrologie-formaldehyde>

Pour exemple, lors d'une campagne de prélèvement par tubes actifs réalisée à Strasbourg par C. Marchand et al⁴ sur 162 logements, les médianes des concentrations mesurées en formaldéhyde et acétaldéhyde étaient respectivement de 32 et 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ correspondant à un rapport molaire F/A = 3,4.

⁴ Marchand, C., S. Le Calvé, Ph. Mirabel, N. Glasser, A. Casset, N. Schneider, et F. de Blay. « Concentrations and determinants of gaseous aldehydes in 162 homes in Strasbourg (France) ». *Atmospheric Environment* 42, n° 3 (janvier 2008): 505-16. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.054.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Pour les tubes DSD-DNPH, les essais conduits en 2014 en adaptant le protocole analytique (modification du volume d'injection : 50 µl au lieu de 10 µl préconisé par le fabricant des extraits des tubes DSD-DNPH) ont permis d'obtenir des résultats supérieures à la limite de quantification du formaldéhyde pour des concentrations ambiantes faibles et proches de celles rencontrées en 2013.

Par ailleurs, les travaux d'approfondissement en chambre d'exposition sur un phénomène de compétition entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sur supports passifs ont conforté les observations de 2013.

En effet, la compilation des résultats des essais de 2013 et 2014 fait ressortir :

- Une bonne efficacité des tubes passifs (Radiello 165 et DSD-DNPH) pour la mesure de l'acétaldéhyde en atmosphère vierge d'interfèrent (i.e. formaldéhyde) en comparaison à la méthode par prélèvement actif (écarts inférieurs au pourcent)
- Pour la mesure du formaldéhyde en présence d'acétaldéhyde, les écarts entre les différents supports de prélèvements sont tous inférieurs à 15 % quel que soit les niveaux de concentrations ou les rapports molaires entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Ces résultats sont recevables et cohérents avec ceux observés lors d'études précédentes. Il existe toutefois une tendance à la sous-estimation systématique des DSD-DNPH de l'ordre de 10 à 15% par rapport au prélèvement actif alors que la sous-estimation des Radiello 165 n'excède pas 7%
- Pour la mesure de l'acétaldéhyde, lorsque celui-ci est en excès ou dans les mêmes proportions molaires que le formaldéhyde, les écarts entre les différents supports de prélèvement sont du même ordre de grandeur que pour la mesure du formaldéhyde.
- A contrario, lorsque le formaldéhyde est en excès par rapport à l'acétaldéhyde (rapport 1,5), la mesure de ce dernier par tubes passifs (Radiello ou DSD-DNPH) est significativement sous-estimée (60 à 74%) par rapport aux prélèvements réalisés par tubes actif.

Ainsi, il semble avéré qu'un phénomène de compétition entre l'acétaldéhyde et le formaldéhyde existe vis à vis de la réaction avec la DNPH. La cinétique de réaction du formaldéhyde est plus rapide que celle de l'acétaldéhyde en raison du carbone portant la fonction carbonyle plus électropositif et donc plus réceptif à l'attaque nucléophile de l'azote de la DNPH. Ce phénomène n'apparaît que 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. Ce phénomène est d'autant plus important que le formaldéhyde est excès par rapport à l'acétaldéhyde.

Ainsi le LCSQA recommande :

- ✓ la modification du protocole initial défini par Uchiyama et al., 2004 concernant le volume de désorption en cas d'utilisation des tubes DSD-DNPH en présence de faibles niveaux d'aldéhydes ;

- ✓ préférentiellement l'utilisation des tubes passifs Radiello 165 en raison d'une tendance systématique de sous-estimation par les tubes DSD-DNPH pour la mesure des aldéhydes ;
- ✓ la réalisation de prélèvements actifs en complément des prélèvements passifs pour la surveillance de milieux dont les proportions des différents aldéhydes ne sont pas connues ;
- ✓ des essais complémentaires à des rapports molaires (F/A) et des niveaux de concentrations supérieurs à ceux déjà testés, en accord avec les mesures rencontrés dans la littérature, afin d'asseoir la robustesse des conclusions de ces essais.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org