



*Programme de Recherche Interorganisme  
Pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'Echelle Locale*

# PRIMEQUAL 2

**Projet de recherche (2 ans)**

**Analyseur du formaldéhyde dans l'air - Réalisation d'un prototype  
transportable automatisé et piloté**

**Rapport final**

**Responsable scientifique :**

**Le Calvé Stéphane** CR1 au CNRS - HDR

Equipe de Physico-chimie de l'Atmosphère

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), CNRS  
UMR 7515, Université de Strasbourg

1, rue Blessig, F-67084 Strasbourg Cedex

Tél: (33) 03 68 85 03 68

Fax: (33) 03 68 85 04 02

E-mail: [slecalve@unistra.fr](mailto:slecalve@unistra.fr)

**juin 2013**

**Auteurs du rapport :** S. Le Calvé, M. Guglielmino, W. Zheng, P. Bernhardt, S. Englaro, M. Emo, M. Brogat, S. Becker.

# Analyseur du formaldéhyde dans l'air - Réalisation d'un prototype transportable automatisé et piloté

## Rapport final

### TABLE DES MATIERES

<b>1. PREAMBULE.....</b>	<b>7</b>
<b>2. CONTEXTE DU PROJET.....</b>	<b>7</b>
<b>3. OBJECTIFS, RESULTATS ATTENDUS, CALENDRIER .....</b>	<b>9</b>
<b>4. RESULTATS.....</b>	<b>9</b>
<b>4.1. Description de l'analyseur .....</b>	<b>9</b>
4.1.1. Principe de fonctionnement de l'analyseur .....	9
4.1.2. La réaction de dérivation du formaldéhyde : absence d'interférence .....	9
4.1.3. Source de formaldéhyde gazeux développée au LMSPC et sa stabilité .....	11
4.1.3.1. Calibration de la source portable et gamme de concentrations de formaldéhyde générées ....	11
4.1.3.2. Stabilité de la source portable en fonction du temps.....	11
4.1.4. L'analyse du formaldéhyde dans l'air.....	12
4.1.5. Logiciel développé sous Windows.....	13
<b>4.2. Evaluation des performances de l'analyseur de formaldéhyde dans des conditions contrôlées de laboratoire .....</b>	<b>16</b>
4.2.1. Résolution temporelle des mesures.....	16
4.2.2. Domaine de linéarité.....	16
4.2.3. Sensibilité de l'analyseur .....	17
4.2.4. Répétabilité et reproductibilité des mesures.....	18
4.2.4.1. Répétabilité des mesures.....	18
4.2.4.2. Reproductibilité des mesures .....	19
4.2.5. Rendement de piégeage .....	19
4.2.5.1. Débit de prélèvement de l'analyseur égal à 1,3 L.min <sup>-1</sup> .....	20
4.2.5.2. Débit de prélèvement de l'analyseur égal à 0,3 L.min <sup>-1</sup> .....	21
4.2.6. Autonomie en réactifs.....	22
4.2.7. Comparaison des performances analytiques avec les autres méthodes chimiques existantes.....	23
<b>4.3. Intercomparaison avec d'autres méthodes de référence, validations sur le terrain, EXEMPLES D'APPLICATION .....</b>	<b>25</b>

4.3.1.	Campagne à Orléans : intercomparaison avec l'appareil d'AEROLASER .....	25
4.3.2.	Cas d'une école polluée par le formaldéhyde depuis 7 ans .....	26
4.3.2.1.	Identification de la source de pollution .....	26
4.3.2.2.	Spatialisation des concentrations dans le gymnase .....	26
4.3.2.3.	Spatialisation des concentrations de formaldéhyde dans les différentes salles de l'école .....	27
4.3.2.4.	Mesures des taux d'émission des principales sources de formaldéhyde dans le gymnase.....	28
4.3.2.5.	Conclusions .....	29
4.3.3.	Taux d'émissions des matériaux .....	29
4.3.4.	Mesures dans l'air extérieur sur le site du Sirta .....	31
4.3.4.1.	Evolution temporelle des concentrations d'oxydes d'azote .....	32
4.3.4.2.	Evolution temporelle de la concentration de monoxyde de carbone .....	33
4.3.4.3.	Evolution temporelle de la concentration d'ozone .....	33
4.3.4.4.	Evolution temporelle de la concentration du formaldéhyde .....	33
4.3.4.5.	Evolution temporelle de la concentration des radicaux OH et corrélation avec celle de formaldéhyde .....	34
4.3.4.6.	Mise en évidence de phénomènes d'inversion de température .....	34
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>35</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>38</b>
<b>7.</b>	<b>VALORISATION.....</b>	<b>40</b>
7.1.	Publications, brevets .....	40
7.2.	Communications orales ou affichées .....	40
7.3.	Thèses, rapports de stage .....	41
7.4.	Valorisations dans les médias .....	42
7.5.	PRIX ET RÉCOMPENSES .....	42
7.6.	TRansfert de Technologie : vers la CREATION De LA start'up IN'AIR SOLUTIONS .....	42
7.7.	développement d'un microanalyseur de formaldéhyde .....	42

## LISTES DES TABLEAUX

**Tableau 1:** Rendements de piégeage du formaldéhyde gazeux en solution avec le prototype automatique, pour une concentration de formaldéhyde gazeux égale à  $32,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Les analyses ont été effectuées dans les conditions suivantes :  $D_{\text{prélèvement}} = 1,3 \text{ L.min}^{-1}$  ;  $t_{\text{prélèvement}} = 2 \text{ min}$ .

**Tableau 2:** Comparaison des performances analytiques avec les autres méthodes chimiques existantes.

**Tableau 3:** Résultats des concentrations et taux d'émissions de HCHO pour les deux matériaux étudiés que sont le bois OSB et le matériau hydrofuge.

## LISTES DES FIGURES

- Figure 1:** Mécanisme de formation entre le formaldéhyde et le fluoral-p produisant la 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DDL).
- Figure 2:** Intensité du signal de fluorescence pour une solution de formaldéhyde ( $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et pour des mélanges binaires composés du formaldéhyde ( $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et un autre aldéhyde ( $20$  ou  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). FA : formaldéhyde ; AA : acétaldéhyde ; BA : benzaldéhyde ; BuA : butyraldéhyde ; HA : hexaldéhyde. Les barres d'erreurs représentées correspondent aux écarts-types calculés à partir de 3 mesures expérimentales.
- Figure 3:** Source portable de formaldéhyde gazeux :  $30,5 \times 28 \times 13,5 \text{ cm}$ ,  $\sim 4 \text{ Kg}$ .
- Figure 4:** Stabilité de la source portable en fonction du temps. Le formaldéhyde gazeux généré a été analysé dans les conditions suivantes : Gain du PM = 40% ;  $D_{\text{prélèvement}} = 1,3 \text{ L.min}^{-1}$  ;  $t_{\text{prélèvement}} = 2 \text{ min}$ . Les barres d'erreur des concentrations de formaldéhyde gazeux généré correspondent à l'écart-type calculé à partir des mesures effectuées sur une durée de 19 heures.
- Figure 5:** signal de fluorescence obtenue pour une concentration de formaldéhyde gazeux égale à  $60,1 \mu\text{g.m}^{-3}$  générée à partir de notre source de formaldéhyde gazeux (un volume d'air prélevé de  $1200 \text{ mL}$  ( $300 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant  $4 \text{ min}$ ) et gain du détecteur: 40%).
- Figure 6:** Panneau principal (à gauche) et panneau du signal (à droite, concentration gazeuse de formaldéhyde égale à  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) du logiciel sous Windows qui pilote l'analyseur de formaldéhyde. Ce logiciel a été réalisé au LMSPC en langage C# (C sharp). Il comprend environ 6000 lignes et offre de nombreuses fonctionnalités (gestion des fichiers, choix du mode gazeux ou liquide, configuration des paramètres d'analyse (débit de prélèvement, gain appliqué au PM, etc.), ajout d'actions (rinçage, séquence de prélèvement, calibration, etc.). Cette liste d'actions est éditable comme sur un logiciel chromatographique (copie ou suppression de lignes, etc.).
- Figure 7:** Panneau de paramétrage du générateur de formaldéhyde.
- Figure 8:** courbe d'étalonnage de l'analyseur de formaldéhyde entre  $2$  et  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec un volume d'air prélevé de  $1200 \text{ mL}$  ( $300 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant  $4 \text{ min}$ , gain du détecteur: 70%).
- Figure 9:** courbe d'étalonnage de l'analyseur de formaldéhyde entre  $20$  et  $100 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec un volume d'air prélevé de  $1200 \text{ mL}$  ( $300 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant  $4 \text{ min}$ , gain du détecteur: 55%).
- Figure 10:** courbe d'étalonnage de l'analyseur de formaldéhyde entre  $60$  et  $450 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec un volume d'air prélevé de  $1200 \text{ mL}$  ( $300 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant  $4 \text{ min}$ , gain du détecteur: 40%).
- FIGURE 11:** Signal de fluorescence obtenu pour une concentration de formaldéhyde égale à  $2 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec un volume d'air prélevé de  $1200 \text{ mL}$  ( $300 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant  $4 \text{ min}$ , gain de 70%).
- Figure 12:** Signal de fluorescence obtenu pour une concentration de formaldéhyde égale à  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec un volume d'air prélevé de  $1200 \text{ mL}$  ( $300 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant  $4 \text{ min}$ , gain de 70%).
- Figure 13:** Répétabilité d'une série de 13 mesures en phase gazeuse avec le prototype automatique dans les mêmes conditions de mesure pendant  $1\text{h}40\text{min}$ . La concentration de HCHO gazeux était générée à l'aide de la source miniature et égale à  $31,9 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec  $D_{\text{prélèvement}} = 1,3 \text{ L.min}^{-1}$  et  $t_{\text{prélèvement}} = 2 \text{ min}$ .
- Figure 14:** Reproductibilité de trois séries d'analyses (de 7 mesures chacune) en phase gazeuse avec le prototype automatique dans les mêmes conditions sur cours des trois jours. La concentration

de HCHO gazeux était générée à l'aide de la source miniature et égale à  $31,9 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec  $D_{\text{prélèvement}} = 1,3 \text{ L.min}^{-1}$  et  $t_{\text{prélèvement}} = 2 \text{ min}$ .

**Figure 15:** Aire du pic de fluorescence en fonction du débit de prélèvement gazeux obtenu pour une concentration gazeuse égale à  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec  $t_{\text{prélèvement}} = 4 \text{ min}$  et  $\text{HNO}_3$  0,1N comme solution de piégeage.

**Figure 16:** Pics de formaldéhyde obtenues pour une concentration gazeuse égale à  $40 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec  $D_{\text{prélèvement}} = 300 \text{ mL.min}^{-1}$  et  $t_{\text{prélèvement}} = 4 \text{ min}$ .

**Figure 17:** Concentrations de formaldéhyde mesurées avec les analyseurs 02 ou 03 du LMSPC en fonction des concentrations mesurées avec l'analyseur AL-4021 d'Aerolaser.

**Figure 18:** concentrations mesurées dans le gymnase de l'école de Zimmersheim depuis 2005 (données de l'ASPA).

**Figure 19:** photo de l'intérieur du gymnase de Zimmersheim.

**Figure 20:** prélèvement d'air à proximité du plafond.

**Figure 21:** prélèvement d'air à proximité du mur.

**Figure 22:** Signaux mesurés par l'analyseur à proximité des différentes sources (murs, plafond, sol, etc.). La surface du pic est proportionnelle à la concentration de formaldéhyde dans l'air.

**Figure 23:** Concentrations mesurées à proximité des différentes sources (murs, plafond, sol, etc.) par l'analyseur et avec des cartouches de DNPH.

**Figure 24:** Signaux mesurés par l'analyseur dans les différentes salles de l'école. La surface du pic est proportionnelle à la concentration de formaldéhyde dans l'air.

**Figure 25:** Concentrations mesurées dans les différentes salles de l'école par l'analyseur et avec des cartouches de DNPH.

**Figure 26:** Couplage de la cellule d'émission FLEC® de l'ASPA (apposée sur le mur) avec l'analyseur du LMSPC.

**Figure 27:** Mesure du taux d'émission au plafond.

**Figure 28:** Concentrations de formaldéhyde mesurées en sortie de FLEC®. Le temps  $t=0$  indique le début du balayage d'air dans la cellule d'émission.

**Figure 29:** Taux d'émissions des différentes sources potentielles mesurés dans le gymnase.

**Figure 30:** Evolution du taux d'émission de HCHO en fonction du temps pour la cellule d'émission pour deux matériaux, Bois OSB et matériau hydrofuge ; Débit d'air dans la cellule :  $800 \text{ mL.min}^{-1}$ .

**Figure 31:** Evolution du taux d'émission à partir d'un panneau aggloméré recouvert d'un mélaminé blanc, à partir d'une partie percée de 63 trous (5 mm de diamètre et 5 mm de profondeur) et d'une partie non percée.

**Figure 32:** Evolution de différents polluants analysés à Palaiseau sur la période du 29 Juin au 08 Juillet.

**Figure 33:** Evolution de HCHO et des radicaux OH analysés à Palaiseau sur la période du 29 Juin au 08 Juillet.

**Figure 34:** Prototype de 2<sup>nde</sup> génération de l'analyseur. Le prototype est transportable (env. 8 kg) et a une dimension de 28,5 x 23 x 38 cm.

## **1. PREAMBULE**

Ce rapport est une synthèse des résultats obtenus dans ce projet de recherche. Il décrit succinctement le fonctionnement de l'analyseur de formaldéhyde développé et automatisé dans le cadre de ce projet et sa validation au laboratoire. Il vise également à illustrer les potentialités de l'appareil sur le terrain. Par ailleurs, de nouvelles avancées ont été réalisées mais ne sont pas présentées en raison de leurs caractères confidentiels. Ces dernières feront l'objet de nouveaux dépôts de brevets par le CNRS et l'Université de Strasbourg.

## **2. CONTEXTE DU PROJET**

### **Contexte environnemental, sanitaire et réglementaire**

Le formaldéhyde (HCHO) est, parmi les Composés Organiques Volatils (COV), un des polluants majeurs de l'air intérieur ayant des impacts avérés sur la santé humaine (reconnu comme cancérigène de classe 1 par l'OMS en 2004). Ses concentrations dans l'air intérieur sont 2 à 15 fois plus élevées que celles mesurées à l'extérieur et varient typiquement entre 10 et 100  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . A ce titre, il est classé parmi les 7 substances hautement prioritaires (groupe A) par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) en 2005. Le formaldéhyde provient notamment des matériaux de construction, des meubles, des combustions. Pour des concentrations représentatives de la pollution intérieure, nos précédents travaux ont montré qu'il jouait le rôle de co-facteur de l'asthme allergique (Casset et al. 2006), et que la sévérité de l'asthme était fortement corrélée avec l'augmentation des concentrations de formaldéhyde dans les logements (Marchand et al. soumis), suggérant qu'une valeur guide de 50  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pourrait être préconisée pour l'exposition chronique au formaldéhyde.

Face aux réglementations qui se mettent en place concernant (i) les émissions de formaldéhyde provenant des matériaux de construction (étiquetage obligatoire à partir de 2011) et (ii) les concentrations dans les lieux publics tels que les écoles et les crèches (suivi obligatoire à partir de 2015), un outil de mesure performant des concentrations ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) et des taux d'émissions des matériaux ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) devient indispensable pour répondre à ces nouvelles réglementations.

L'action 7 du second Plan National Santé Environnement (PNSE2) vise à interdire les substances cancérigènes et à mettre en place un étiquetage relatif aux émissions de COV et de formaldéhyde pour tous les produits en contact avec l'air (janvier 2011) puis tous les autres (janvier 2012). Ainsi, les émissions de formaldéhyde doivent être particulièrement limitées. Aussi, après 28 jours, un matériau placé dans une pièce témoin de 12  $\text{m}^2$  et 30  $\text{m}^3$ , ne doit pas contribuer à lui seul à plus de l'équivalent de 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  de formaldéhyde. L'article 2 du Décret relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde prévoit de limiter à 30 puis 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en moyenne hebdomadaire à compter respectivement du 1<sup>er</sup> janvier 2015 et du 1<sup>er</sup> janvier 2022, dans les établissements publics que sont les établissements d'enseignement (y compris les bâtiments d'internats), les établissements d'accueil d'enfants de moins de six ans, les établissements sanitaires et sociaux disposant d'une capacité d'hébergement, les établissements sportifs couverts.

Les valeurs guides ou les taux d'émission mentionnées ci-dessus font l'état de très faibles valeurs ce qui implique à terme l'utilisation d'un outil extrêmement performant, rapide et précis. Or,

au démarrage de notre projet, aucune technique d'analyse du formaldéhyde ne combinait à la fois une bonne sensibilité, une bonne résolution temporelle, un encombrement réduit et un faible coût. Dans un contexte de forte pression législative sur le formaldéhyde, nous avons proposé de réaliser un prototype transportable du formaldéhyde dans l'air entièrement automatisé sur la base du prototype de laboratoire mis au point par notre équipe et qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet par le CNRS en juin 2009, c'est à dire avant le début du présent projet.

### **Contexte scientifique**

La **méthode de référence** pour l'analyse du formaldéhyde dans l'air reste l'HPLC/UV après dérivation par la DNPH (Marchand et al. 2006; Marchand et al. 2008) mais elle ne permet pas d'une part un suivi temporel de la concentration de formaldéhyde car les temps de prélèvement (actifs ou passifs) sont trop longs (typiquement de 30 minutes à plusieurs heures) et d'autre part une mesure instantanée sur site avec obtention des résultats immédiatement dans la mesure où elle nécessite une analyse chromatographique *a posteriori* au laboratoire.

*A contrario*, il existe de **nombreuses techniques** d'analyse pour quantifier le formaldéhyde dans l'air avec une **résolution temporelle de quelques minutes**, que l'on peut classer en deux familles à savoir **(1) les méthodes spectroscopiques** et **(2) les méthodes "chimiques"** nécessitant une réaction de dérivation. Dans la suite de ce paragraphe, nous excluons volontairement les méthodes dont la résolution temporelle est supérieure à plusieurs dizaines de minutes ou celles qui nécessitent une analyse au laboratoire.

**Les techniques spectroscopiques** telles que l'Infrarouge (IRTF), l'absorption différentielle (DOAS) et la spectroscopie à diode laser (Hanoune et al. 2006), reposent sur des instruments coûteux, lourds, ne permettant pas un suivi routinier des teneurs en formaldéhyde et souffrent, à l'exception de la spectroscopie à diode laser, d'une limite de détection relativement élevée (de l'ordre de 100 à 1000  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

**Les méthodes dites "chimiques"** reposent, quant à elles, sur la dérivation du formaldéhyde pendant ou après son prélèvement générant un produit pouvant être facilement analysé. Elles couplent ainsi 3 étapes : 1) le piégeage du formaldéhyde (le plus souvent en solution), 2) sa dérivation et 3) son analyse par une méthode spectroscopique (absorption UV ou fluorescence). Plusieurs agents de dérivation ont été ainsi envisagés:

- La réaction du MTBH<sup>1</sup> avec le formaldéhyde en présence de  $\text{FeCl}_3$  forme un complexe dont la concentration est mesurée par spectrométrie d'absorption (Toda et al. 2005). Le point faible de cette méthode par ailleurs très sensible, réside dans le fait qu'il existe une vingtaine d'espèces qui interfèrent telles que les phénols et les autres aldéhydes car elles réagissent également avec le MTBH. Cet agent dérivant n'est donc pas considéré comme sélectif.
- Les diones telles que la 2,4-pentadione et la 1,3-cyclohexanedione réagissent aussi avec le formaldéhyde en présence de  $\text{NH}_3$  selon un mécanisme de Hantzsch pour former un composé coloré

---

<sup>1</sup> (3-Methyl-2-BenzoThiazolinone Hydrazone)



et fluorescent (Li et al. 2005). Si les auteurs reportent des limites de détection très faibles en solution variant entre 10 et 100 nM avec ces deux diones, il existe une interférence avec le peroxyde d'hydrogène, qui est un polluant atmosphérique très soluble (constante de Henry très élevée).

- Le fluoral-P qui réagit sélectivement avec le formaldéhyde selon également un mécanisme de Hantzsch (de Andrade et al. 1996) en présence de  $\text{NH}_3$ .

### **3. OBJECTIFS, RESULTATS ATTENDUS, CALENDRIER**

Les recherches initiées avant le présent projet ont permis de mettre au point un prototype de laboratoire et une méthodologie originale permettant d'analyser le formaldéhyde dans l'air avec des performances remarquables, notamment avec une résolution temporelle de quelques minutes (6 minutes environ) et une sensibilité permettant de détecter des concentrations de formaldéhyde inférieures à  $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Cette nouvelle technologie a fait l'objet d'un dépôt de brevet français par le CNRS en 2009 qui depuis a été étendu à l'international.

**Ainsi, ce projet visait à réaliser un prototype transportable** sur la base de notre prototype de laboratoire, en réduisant le coût, l'encombrement, le poids, qui apparaissent comme des critères prépondérants pour les utilisateurs sur le terrain.

Ce travail a induit le choix du matériel, l'optimisation de chaque partie de l'analyseur de formaldéhyde (piégeage, dérivation et analyse par spectroscopie de fluorescence), son automatisation par le biais d'un logiciel développé sous windows, l'évaluation de ses performances au laboratoire dans des conditions contrôlées puis sur le terrain.

## **4. RESULTATS**

### **4.1. DESCRIPTION DE L'ANALYSEUR**

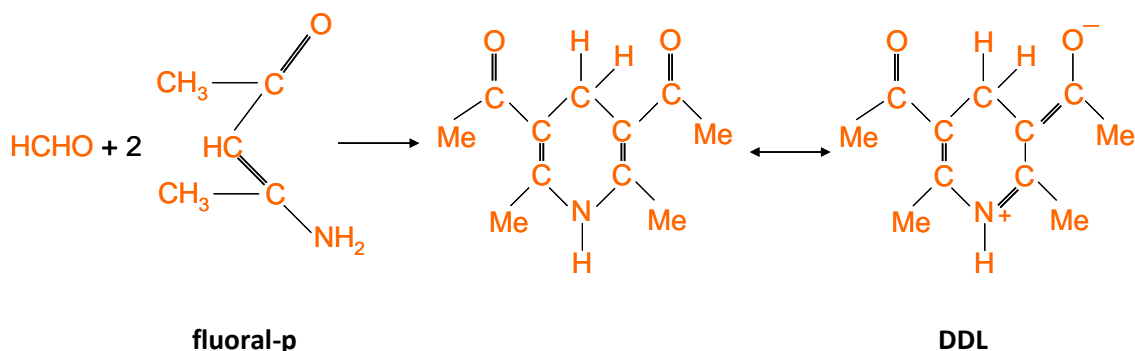
#### **4.1.1. Principe de fonctionnement de l'analyseur**

Notre prototype de laboratoire, développé dans le cadre de ce travail, permet de quantifier le formaldéhyde en phases aqueuse ou gazeuse, avec une résolution temporelle de quelques minutes.

Le principe du dispositif consiste à faire réagir le formaldéhyde contenu dans la solution ou dans l'air ambiant, avec un réactif spécifique pour former un dérivé pouvant être analysé en phase liquide par spectroscopie de fluorescence. Dans le cas de l'air ambiant, la mesure du formaldéhyde peut se décomposer **en trois étapes** fortement couplées entre elles, à savoir **le transfert du formaldéhyde gazeux vers une solution aqueuse, la réaction** de dérivation et **l'analyse** du dérivé.

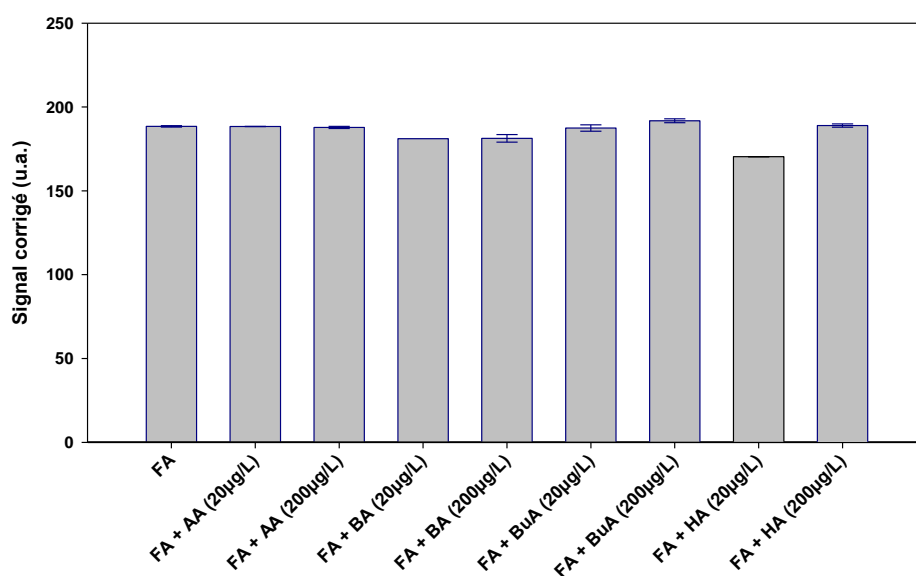
#### **4.1.2. La réaction de dérivation du formaldéhyde : absence d'interférence**

Le fluoral-p réagit spécifiquement avec le formaldéhyde pour former le 3,5-diacetyl-1,4-dihydropyridine (DDL) selon la réaction présentée en **Figure 1**: Mécanisme de formation entre le formaldéhyde et le fluoral-p produisant la 3,5-diacetyl-1,4-dihydropyridine (DDL). **Figure 1**.



**FIGURE 1**: Mécanisme de formation entre le formaldéhyde et le fluoral-p produisant la 3,5-diacetyl-1,4-dihydropyridine (DDL).

L'efficacité de la réaction de dérivation dépend du pH, de la température et de la concentration du fluoral-p. Cette méthode d'analyse du formaldéhyde est **très spécifique** dans la mesure où **aucune molécule n'interfère**. En effet, à des concentrations deux cents fois plus élevées que celle du formaldéhyde, les autres aldéhydes n'interfèrent pas avec la mesure de la fluorescence à 510 nm (de Andrade et al. 1996). Ceci a été vérifié en phase liquide dans ce travail comme l'illustre la **Figure 2** avec des concentrations 10 fois supérieures à celle du formaldéhyde et ceci pour plusieurs aldéhydes (acétaldéhyde, benzaldéhyde, butyraldéhyde, hexanal).



**FIGURE 2**: Intensité du signal de fluorescence pour une solution de formaldéhyde ( $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et pour des mélanges binaires composés du formaldéhyde ( $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et un autre aldéhyde (20 ou  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). FA : formaldéhyde ; AA : acétaldéhyde ; BA : benzaldéhyde ; BuA : butyraldéhyde ; HA : hexaldéhyde. Les barres

d'erreurs représentées correspondent aux écarts-types calculés à partir de 3 mesures expérimentales.

### 4.1.3. Source de formaldéhyde gazeux développée au LMSPC et sa stabilité

La source de formaldéhyde qui a été développée était jusqu'à présent un dispositif fixe de laboratoire. Avec le thermocryostat associé, le poids de cette source dépassait les 25 kg, ce qui ne permettait évidemment pas son transport sur le terrain. Nous avons ainsi mis au point une nouvelle source portable (**Figure 3**) fonctionnant sous le même principe que celle utilisée au laboratoire, dans l'optique *in fine* de pouvoir la coupler avec l'analyseur et piloter l'ensemble avec le même logiciel.



**FIGURE 3:** Source portable de formaldéhyde gazeux : 30,5 × 28 × 13,5 cm, ~4 Kg.

#### 4.1.3.1. Calibration de la source portable et gamme de concentrations de formaldéhyde générées

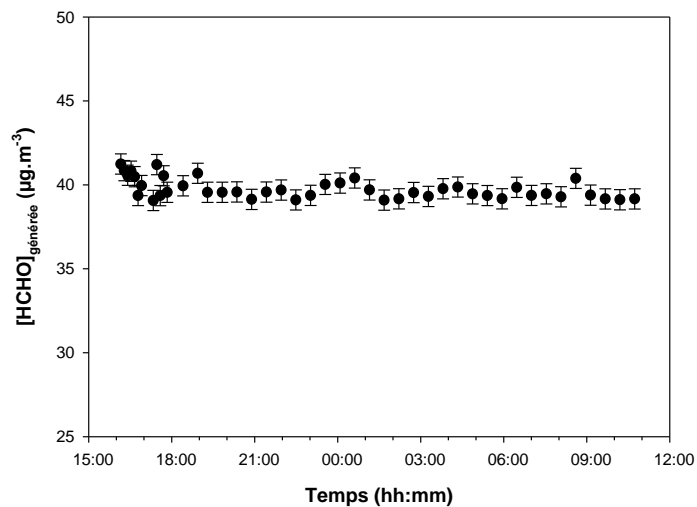
Une fois les paramètres de la source choisis (débits gazeux, température du module Pelletier, etc.), la concentration générée en sortie est déterminée en effectuant des prélèvements sur des cartouches de DNPH qui sont ensuite analysées classiquement par HPLC-UV (Marchand et al. 2006; Marchand et al. 2008). Typiquement, un volume de 100 à 200 L étaient prélevés à un débit fixé à 2 L.min<sup>-1</sup> et contrôlé par un régulateur de débit massique (Bronkhorst, 0-5 L.min<sup>-1</sup>).

La modification des paramètres de génération permet de moduler la concentration ciblée, typiquement entre 2 et plus de 450 µg.m<sup>-3</sup> (voir chapitre 4.2.2.).

#### 4.1.3.2. Stabilité de la source portable en fonction du temps

Etant donné que la source doit servir à terme à calibrer régulièrement l'analyseur, celle-ci doit être extrêmement stable dans le temps. Aussi, la stabilité de la concentration de formaldéhyde gazeux généré par la source portable a été évaluée. Ceci a été réalisé sur une durée d'environ 19 heures. Le formaldéhyde gazeux généré a été mesuré via l'analyseur automatique fonctionnant avec 2 minutes de prélèvement et un débit de prélèvement fixé à 1,3 L.min<sup>-1</sup>. Dans les conditions de l'expérience, le pas de temps entre deux mesures étaient fixées à 7 min pendant les 2 premières heures puis 30 min sur le reste de l'expérience. La concentration absolue de formaldéhyde générée par la source a été déterminée à l'aide de la calibration obtenue par HPLC/UV. Les résultats des mesures ont confirmé que la concentration générée est réellement stable puisque la Déviation Standard Relative observée est égale à 1,5% (**Figure 4**). Sur le terrain, cette source de formaldéhyde gazeux permet de vérifier

l'absence de dérive de l'analyseur de formaldéhyde par une calibration avec une seule concentration à des intervalles réguliers, par exemple toutes les 6 ou 12 heures. En pratique, la réponse de l'analyseur dérive de moins de 5 % sur plusieurs jours.



**FIGURE 4:** Stabilité de la source portable en fonction du temps. Le formaldéhyde gazeux généré a été analysé dans les conditions suivantes : Gain du PM = 40% ;  $D_{\text{prélèvement}} = 1,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  ;  $t_{\text{prélèvement}} = 2 \text{ min}$ . Les barres d'erreur des concentrations de formaldéhyde gazeux généré correspondent à l'écart-type calculé à partir des mesures effectuées sur une durée de 19 heures.

#### 4.1.4. L'analyse du formaldéhyde dans l'air

Dans le cas d'un échantillon gazeux, il s'agit dans un premier temps de transférer le formaldéhyde gazeux vers une solution aqueuse, puis de le quantifier par spectroscopie de fluorescence après dérivation selon la méthode décrite ci-dessus. Ceci est possible du fait de la constante de Henry  $H$  élevée du formaldéhyde qui est définie de la manière suivante:

$$H = [\text{HCHO}]_{\text{aq}} / P_{\text{HCHO}} = 3100 \pm 200 \text{ M}\cdot\text{atm}^{-1} \text{ à } 20 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (Sander 1999)}.$$

où  $[\text{HCHO}]_{\text{aq}}$  et  $P_{\text{HCHO}}$  sont respectivement la concentration de HCHO en solution et sa pression partielle en phase gazeuse.

En conséquence, le dispositif expérimental d'analyse dans l'air est proche de celui utilisé pour l'analyse en phase aqueuse.

Au niveau du piégeage du formaldéhyde gazeux, deux possibilités ont été envisagées: 1) le piégeage en temps réel qui permet une analyse du formaldéhyde en temps réel; 2) le piégeage du formaldéhyde pendant un temps donné afin de concentrer le formaldéhyde dans un volume d'eau restreint, puis une analyse différée. Pour des raisons de sensibilité, **la seconde solution a été choisie.**

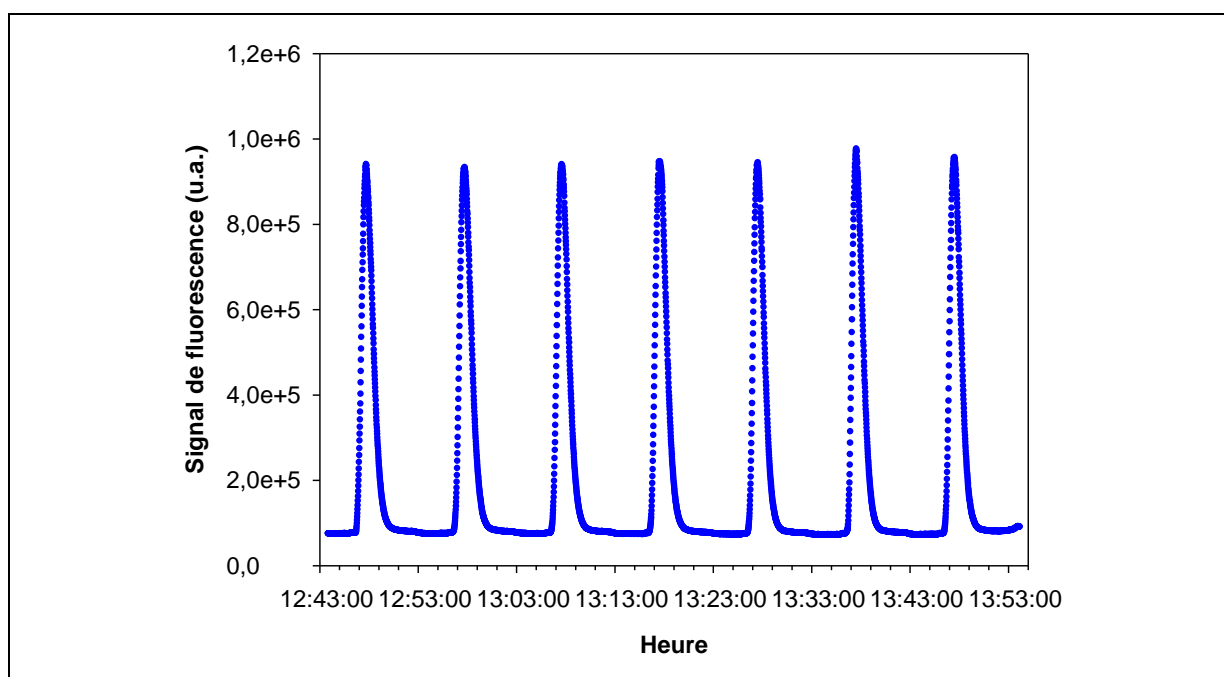
Dans un premier temps, un blanc est réalisé par le passage d'une solution aqueuse d'acide nitrique 0.1 N (ou d'eau pure) dans le dispositif de piégeage qui est ensuite mélangé au Fluoral-P. Par la suite, deux électrovannes sont actionnées et l'acide nitrique se dirige alors directement vers le four sans passer par le dispositif de piégeage. Au même instant, la pompe à air se met en route pour un temps

de prélèvement défini et prélève l'air à débit constant au moyen d'un Régulateur de Débit Massique (RDM). L'air échantillonné est soit de l'air ambiant soit le mélange provenant de la source (air calibré).

Dans le dispositif de piégeage, le formaldéhyde gazeux se dissout dans la solution d'acide nitrique en raison de sa solubilité ( $H = 6,3 \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$  à 298K) (Allou et al. 2010). La concentration de formaldéhyde dissout en phase aqueuse dépend du temps de contact entre le gaz et le liquide et donc du débit de prélèvement. Elle augmente aussi linéairement avec le temps de prélèvement (Zheng 2010).

La pompe est ensuite arrêtée et les électrovannes sont rebasculées dans leurs positions initiales. Le mélange présent dans le dispositif de piégeage, enrichi en HCHO, est alors élué vers le four où il se mélange et réagit avec le Fluoral-P. La DDL formée selon la réaction présentée en figure 1 est excitée par une LED centrée sur 415 nm et sa fluorescence est détectée à  $530 \pm 40 \text{ nm}$  sur un photomultiplicateur (PM).

La **Figure 5** présente le signal de fluorescence obtenu lors d'une analyse effectuée en mode gazeux pour une concentration de  $60,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Un pic gaussien est observé dont la surface (voire la hauteur) varie linéairement en fonction de la quantité de HCHO piégé dans le dispositif de piégeage et donc de la concentration en phase gazeuse. De part et d'autre se trouve la ligne de base formée par le passage de l'acide nitrique et du Fluoral-P.

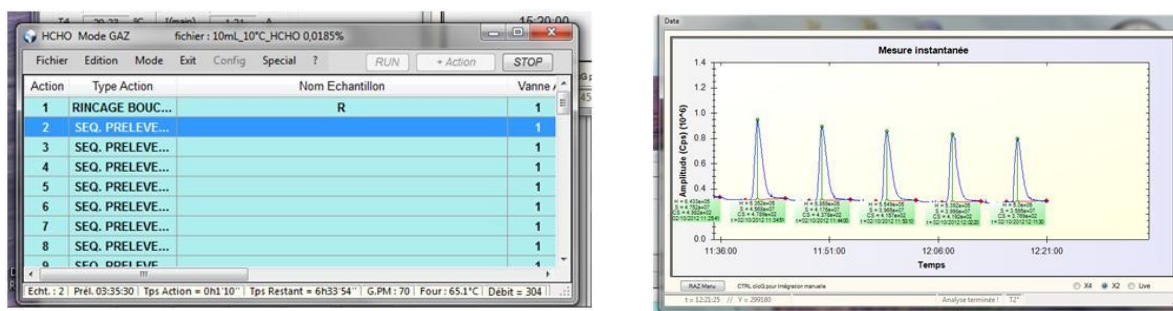


**FIGURE 5:** signal de fluorescence obtenue pour une concentration de formaldéhyde gazeux égale à  $60,1 \mu\text{g.m}^{-3}$  générée à partir de notre source de formaldéhyde gazeux (un volume d'air prélevé de 1200 mL ( $300 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant 4 min) et gain du détecteur: 40%).

#### 4.1.5. Logiciel développé sous Windows

Afin de permettre la gestion automatique de tous les appareils et l'acquisition des mesures (signaux de fluorescence), nous avons développé un nouveau logiciel sous Windows à la fois facile d'utilisation et convivial (**Figure 6**). L'ensemble du développement électronique et informatique a été réalisé au LMSPC en plusieurs étapes, étapes qui ont nécessité de notre part des tests multiples pour éprouver les performances de l'automatisation et du logiciel au fur et à mesure de son élaboration et de son évolution (incessante).

Ce programme permet de programmer 2000 analyses consécutives (14 jours minimum) soit en phase aqueuse, soit en phase gazeuse. Les mesures en phase gazeuse peuvent avoir lieu en continu ou avec un temps mort qui permet de choisir le pas de temps entre 2 mesures consécutives. Ce programme intègre également la possibilité de calibrer l'analyseur avec la source de formaldéhyde mise au point et de programmer ces calibrations dans le temps.

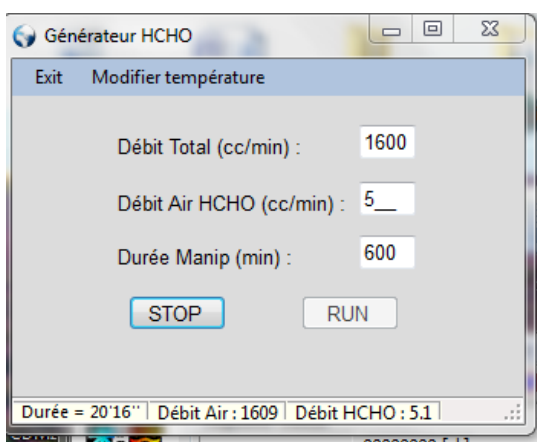


**FIGURE 6:** Panneau principal (à gauche) et panneau du signal (à droite, concentration gazeuse de formaldéhyde égale à  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) du logiciel sous Windows qui pilote l'analyseur de formaldéhyde. Ce logiciel a été réalisé au LMSPC en langage C# (C sharp). Il comprend environ 6000 lignes et offre de nombreuses fonctionnalités (gestion des fichiers, choix du mode gazeux ou liquide, configuration des paramètres d'analyse (débit de prélèvement, gain appliqué au PM, etc.), ajout d'actions (rinçage, séquence de prélèvement, calibration, etc.). Cette liste d'actions est éditable comme sur un logiciel chromatographique (copie ou suppression de lignes, etc.).

A l'aide d'un panneau principal de commande et de différents menus, il est possible de piloter l'ensemble des éléments constitutifs de l'analyseur. En premier lieu, le logiciel nous propose de créer un nouveau fichier dans lequel sera stocké les futures données. Ensuite, on peut choisir entre mode "gazeux" ou "liquide" ce qui permet de programmer une séquence de mesures (limitée à 2000 consécutives) soit en phase aqueuse, soit en phase gazeuse.

Il convient alors de configurer les différents paramètres relatifs à l'analyseur, la source de formaldéhyde et l'intégration automatique des pics. Concernant ceux de l'analyseur, il s'agit de la durée d'échantillonnage (durée pendant laquelle le « comptage » a lieu), du gain du PM, de la gamme du débitmètre utilisé, du débit d'air de prélèvement, de la température de consigne du four et de l'échelle utilisée pour la représentation graphique du signal de fluorescence en temps réel.

Concernant ceux de la source, il s'agit par exemple de la durée d'initialisation préalable au prélèvement pendant laquelle la source génère une concentration stable de formaldéhyde, la durée de l'expérience, le débit total de la source gazeuse (voir **Figure 7**).



**FIGURE 7:** Panneau de paramétrage du générateur de formaldéhyde.

Une fois la configuration effectuée ou vérifiée, il s'agit de programmer les différentes actions et les temps relatifs à chacune d'entre-elles à l'aide du panneau de commande (**Figure 6**). Dans le cas de l'analyse en phase aqueuse, la programmation consiste à injecter séquentiellement les différentes solutions à analyser. Ceci se programme en choisissant la voie (1 à 4) d'une électrovanne. Dans le cas d'analyses en phase gazeuse, c'est sensiblement plus compliqué. On peut programmer « **un rinçage** » du dispositif de piégeage, ce qui permet de rafraîchir la solution de piégeage avant un prélèvement afin que celle-ci soit totalement exempte de formaldéhyde provenant d'une analyse précédente. Ce rinçage précède une « **Séquence de prélèvement** » qui correspond à une analyse complète en phase gazeuse. « **L'action groupée** » correspond quant à elle au couplage des deux actions précédentes et inclut par défaut un rinçage dans la séquence d'une analyse mais aussi un temps mort. Ce dernier permet de choisir le pas de temps entre deux mesures consécutives. L'action « **Calibration** » permet de calibrer l'analyseur au cours de la séquence d'analyse (par exemple toutes les 2 ou 6 heures ou toutes les 10 analyses) avec une concentration connue générée par la source portable développée dans ce travail. Enfin, une action « **Temps mort** » a été prévue de façon à laisser toute latitude à l'utilisateur. Il est à noter que cette liste d'actions qui constituent une séquence « **Enregistrable** » est éditable comme sur un logiciel chromatographique (copie ou suppression de lignes, etc.).

Une fois la séquence programmée, l'analyseur peut être mis en route en cliquant sur « **Run** ». Une nouvelle fenêtre apparaît alors et représente le tracé du signal de fluorescence en fonction du temps (**Figure 6**, à droite). Sur cette nouvelle fenêtre, des options permettent de visualiser les mesures en temps réel ou celles déjà effectuées, d'agrandir (« zoom ») une partie du graphique le cas échéant, etc.

## 4.2. EVALUATION DES PERFORMANCES DE L'ANALYSEUR DE FORMALDEHYDE DANS DES CONDITIONS CONTROLEES DE LABORATOIRE

### 4.2.1. Résolution temporelle des mesures

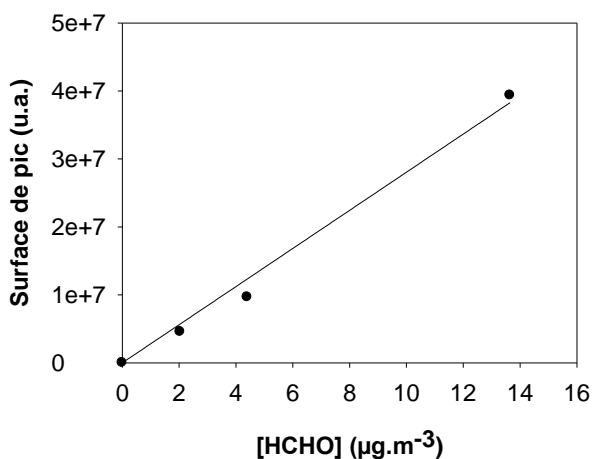
La résolution temporelle est un paramètre important d'une méthode analytique. Une bonne résolution temporelle (faible pas de temps entre 2 mesures) augmente la possibilité d'accéder aux variations temporelles des concentrations environnementales sur de courtes périodes. Avec le prototype automatique développé, nous avons obtenu une résolution temporelle d'environ **5 minutes en phase aqueuse** (avec un temps de prélèvement de 1,5 min) et **6 minutes en phase gazeuse** (avec un temps de prélèvement de 2 min). Ceci permet de mettre en évidence de faibles et rapides variations temporelles de concentrations de formaldéhyde dans le milieu environnemental étudié. Nous verrons plus loin que l'optimisation du rendement de piégeage avec un débit de prélèvement plus faible nous a amené à augmenter le temps de prélèvement de 2 à 4 min et donc à augmenter le temps minimum entre deux mesures de 6 à 8 min pour la détermination de concentrations faibles variant entre 2 et 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Gardons à l'esprit que le temps de prélèvement peut être abaissé à 1 ou 2 min si les concentrations sont sensiblement plus élevées, induisant à nouveau un pas de temps plus court entre deux mesures.

### 4.2.2. Domaine de linéarité

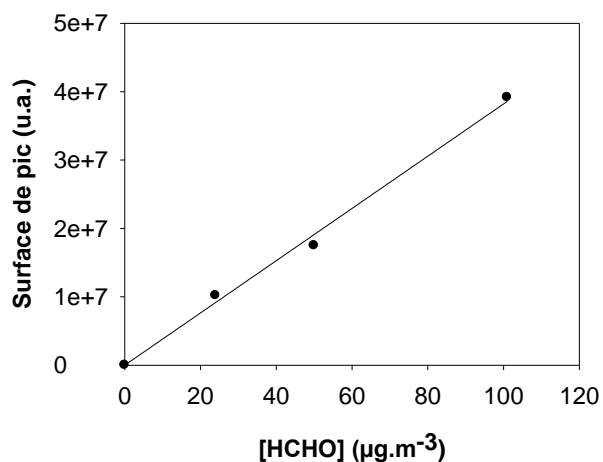
La linéarité de l'analyseur de formaldéhyde a été testée entre 2 et environ 450  $\mu\text{g.m}^{-3}$  pour répondre aux différents besoins, à savoir la mesure de concentrations dans l'air extérieur variant typiquement entre 2 et 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (**Figure 8**), de concentrations dans l'air domestique de logements ou bureaux variant le plus souvent entre 20 et 100  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (**Figure 9**) et enfin de concentrations que l'on peut rencontrer en milieux professionnels et qui peuvent dépasser plusieurs centaines de  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (**Figure 10**).

Quelques soient les domaines de concentrations mesurées, notre ensemble constitué de la source de formaldéhyde gazeux et l'analyseur de formaldéhyde montre une excellente linéarité comme l'illustre les **figures 8 à 10**. Tous ces résultats ont été obtenus avec le même volume d'air échantillonné, à savoir 1200 mL (300 mL.min<sup>-1</sup> pendant 4 min) et en ajustant le gain du détecteur. De fait, en prélevant 1 min à 300 mL.min<sup>-1</sup>, soit 4 fois moins d'air, il est possible de mesurer, sans changer le gain utilisé pour la **Figure 10**, une concentration 4 fois supérieure à 450  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , à savoir 1800  $\mu\text{g.m}^{-3}$ .

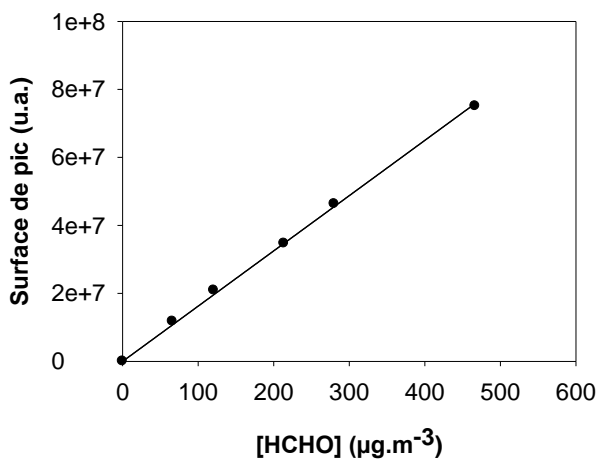




**FIGURE 8:** courbe d'étalonnage de l'analyseur de formaldéhyde entre 2 et 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$  avec un volume d'air prélevé de 1200 mL ( $300 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant 4 min, gain du détecteur: 70%).



**FIGURE 9:** courbe d'étalonnage de l'analyseur de formaldéhyde entre 20 et 100  $\mu\text{g.m}^{-3}$  avec un volume d'air prélevé de 1200 mL ( $300 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant 4 min, gain du détecteur: 55%).

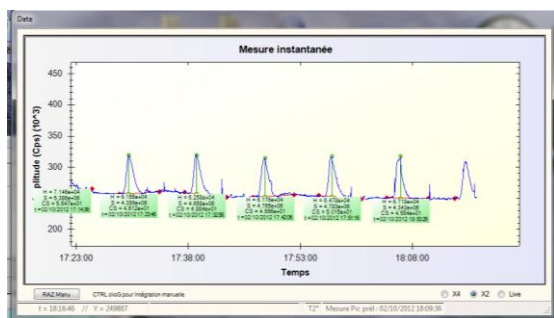


**FIGURE 10:** courbe d'étalonnage de l'analyseur de formaldéhyde entre 60 et 450  $\mu\text{g.m}^{-3}$  avec un volume d'air prélevé de 1200 mL ( $300 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant 4 min, gain du détecteur: 40%).

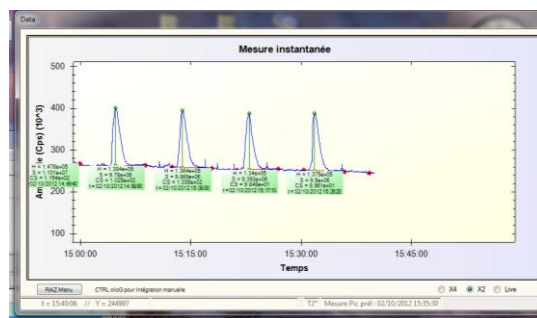
### 4.2.3. Sensibilité de l'analyseur

Etant donné que des traces de formaldéhyde sont présentes dans l'air synthétique des cylindres de gaz, il n'est guère possible avec notre source de formaldéhyde gazeux de générer précisément des concentrations inférieures à  $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Les limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ) de notre analyseur ont donc été déterminées à partir des concentrations les plus faibles générées, à savoir  $2$  et  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$  (voir **FIGURE 11** et **Figure 12** pour illustration). Ces LDD et LDQ ont été

déterminées à partir d'un prélèvement de 1200 mL d'air ( $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 4 min). La LDD ainsi calculée est de l'ordre de  $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  alors que la LDQ a été trouvée égale à  $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Il faut néanmoins noter que ceci ne correspond pas à la concentration minimale que l'on pourrait quantifier avec l'analyseur car le gain du détecteur n'a jamais été placé au maximum car le détecteur aurait été saturé. D'autre part, un nouveau détecteur environ 10 fois plus sensible a été acheté récemment et sera testé prochainement, ce qui devrait permettre de diminuer le bruit pour un gain identique.



**FIGURE 11:** Signal de fluorescence obtenu pour une concentration de formaldéhyde égale à  $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  avec un volume d'air prélevé de 1200 mL ( $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 4 min, gain de 70%).



**FIGURE 12:** Signal de fluorescence obtenu pour une concentration de formaldéhyde égale à  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  avec un volume d'air prélevé de 1200 mL ( $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 4 min, gain de 70%).

#### 4.2.4. Répétabilité et reproductibilité des mesures

##### 4.2.4.1. Répétabilité des mesures

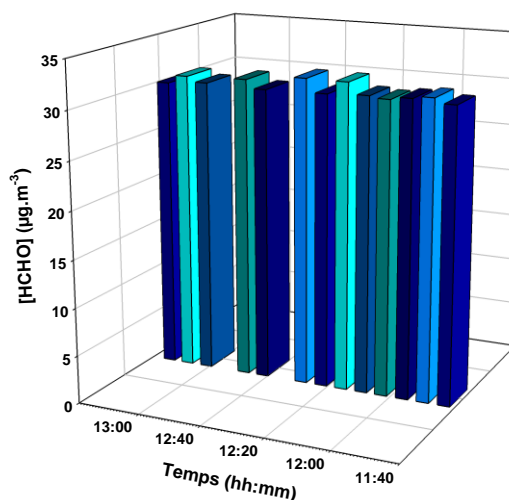
Par définition, la répétabilité d'un système de détection est la fidélité entre les résultats des mesures du même échantillon, les mesures ayant été effectuées dans les mêmes conditions de mesure pendant une courte période de temps. La répétabilité s'exprime quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats ((HuangetKacker 2003) ; (Dumontet 2005)), à savoir la Déviation Relative Standard (notée ici RSD) dans notre étude.

$$\text{RSD (\%)} = \frac{s}{|X|} \times 100 \quad (\text{EQ. 1})$$

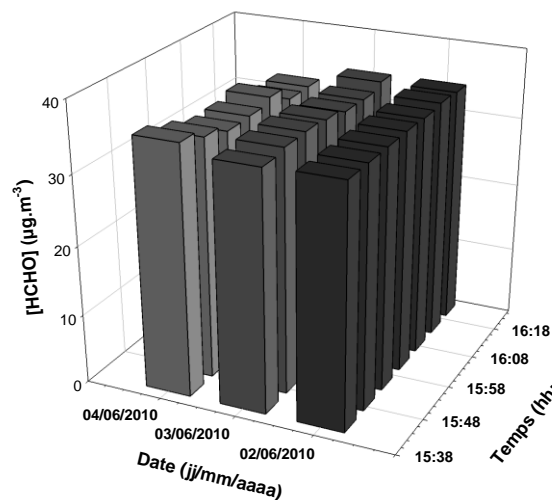
où « s » est l'écart-type de la répétabilité et « |X| » est la moyenne des mesures.

Une série de 13 mesures a été réalisée dans notre laboratoire, avec l'analyseur de formaldéhyde automatique, avec le même opérateur utilisant les mêmes échantillons, dans un court intervalle de temps de 1 heure 40 minutes (**Figure 13**). Dans le cas présent, l'analyseur était couplé à la source portable de formaldéhyde (visible en **Figure 13**) qui générait une concentration de formaldéhyde égale à  $31,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  sur la durée de l'expérience. La RSD obtenue égale à 1,7% (< 5%), signifie que la répétabilité de l'ensemble constitué du prototype automatique et de la source est extrêmement satisfaisante. Il est bien entendu que les petites variations observées peuvent être

dues à l'instabilité potentielle de la source. De fait, ces expériences valident la répétabilité de l'ensemble constitué de l'analyseur automatique et de la source miniature.



**FIGURE 13:** Répétabilité d'une série de 13 mesures en phase gazeuse avec le prototype automatique dans les mêmes conditions de mesure pendant 1h40min. La concentration de HCHO gazeux était générée à l'aide de la source miniature et égale à  $31,9 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec  $D_{\text{prélèvement}} = 1,3 \text{ L.min}^{-1}$  et  $t_{\text{prélèvement}} = 2 \text{ min}$ .



**FIGURE 14:** Reproductibilité de trois séries d'analyses (de 7 mesures chacune) en phase gazeuse avec le prototype automatique dans les mêmes conditions sur cours des trois jours. La concentration de HCHO gazeux était générée à l'aide de la source miniature et égale à  $31,9 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec  $D_{\text{prélèvement}} = 1,3 \text{ L.min}^{-1}$  et  $t_{\text{prélèvement}} = 2 \text{ min}$ .

#### 4.2.4.2. Reproductibilité des mesures

La reproductibilité est la fidélité entre les résultats des mesures du même échantillon, les mesures ayant été effectuées en faisant varier les conditions de mesure. Trois séries d'analyses de 7 mesures chacune, ont été réalisées dans notre laboratoire, avec notre analyseur automatique, avec le même opérateur utilisant les mêmes échantillons, sur trois jours différents (**Figure 14**). Dans la cas présent, l'analyseur était couplé à la source miniature de formaldéhyde qui générait une concentration de formaldéhyde égale à  $31,9 \mu\text{g.m}^{-3}$  sur la durée de l'expérience. La RSD obtenue de 2,6%, inférieure à 5%, montre que notre prototype automatique possède une très bonne reproductibilité. Comme déjà mentionné ci-avant dans le cas de la répétabilité, Il est bien entendu que les petites variations peuvent être dues à la source. Aussi, ces expériences valident en fait la reproductibilité de l'ensemble constitué de l'analyseur automatique et de la source miniature.

#### 4.2.5. Rendement de piégeage

Etant donné que la concentration d'un échantillon de formaldéhyde gazeux est déterminée à partir d'une calibration externe (avec une source de formaldéhyde elle-même calibrée par la méthode classique de dérivation par la 2,4-DNPH couplée à l'analyse par HPLC/UV), le rendement de piégeage du formaldéhyde gazeux en solution n'est pas un paramètre fondamental. Cependant, ce rendement a un effet important sur les limites de détection et de quantification de notre analyseur. En

conséquence et au regard des expériences précédentes, il est apparu important de déterminer le rendement de piégeage (nommé plus loin "Rdt") du formaldéhyde gazeux vers la solution placée dans le dispositif de piégeage. Le rendement de piégeage est défini comme suit :

$$Rdt (\%) = \frac{n_{HCHO\text{piégé}}^{aq}}{n_{HCHO}^{gaz}} \times 100 \quad (\text{EQ. 2})$$

où :

$n_{HCHO\text{piégé}}^{aq}$  est le nombre de moles de formaldéhyde piégé en phase aqueuse, exprimé en moles ;

$n_{HCHO}^{gaz}$  est le nombre de moles de formaldéhyde en phase gazeuse mis en contact avec le dispositif de piégeage, exprimé en moles.

Le nombre de moles de formaldéhyde piégé en phase aqueuse, consécutif à un prélèvement de formaldéhyde gazeux de concentration connue, doit pouvoir être déterminé *a posteriori* en analysant la phase aqueuse contenue dans le dispositif de piégeage. Etant donné qu'il existe probablement un gradient de concentration de formaldéhyde piégé dans le liquide contenu dans le dispositif de piégeage, la totalité de la solution a été récupérée dans un petit flacon en l'éluant et en la diluant avec de l'eau Milli-Q.

Cette solution résultante a ensuite été analysée par l'analyseur configuré en mode liquide. Tenant compte de la dilution effectuée et du volume réel du dispositif de piégeage exposé, il nous a alors été possible de calculer le nombre de moles de formaldéhyde piégé.

Le rendement de piégeage peut ainsi s'exprimer de la manière suivante :

$$Rdt (\%) = \frac{[HCHO]_{aq}^{avant\ dilution} \times V_{tube}}{[HCHO]_{gaz} \times V_{HCHO}^{air}} \times 100 \quad (\text{EQ. 3})$$

où :

$[HCHO]_{aq}^{avant\ dilution}$  est la concentration de formaldéhyde piégé en phase aqueuse dans le dispositif de piégeage, exprimée en «  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  » ;

$[HCHO]_{gaz}$  est la concentration de formaldéhyde en phase gazeuse mis en contact avec le dispositif de piégeage, exprimée en «  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  » ;

$V_{tube}$  est le volume liquide du dispositif de piégeage ( $V_{tube} = 0,628 \times 10^{-3}$  L) ;

$V_{HCHO}^{air}$  est le volume prélevé du mélange gazeux contenant le formaldéhyde ;

#### 4.2.5.1. Débit de prélèvement de l'analyseur égal à 1,3 L.min<sup>-1</sup>.

Préalablement, nous avons identifié ce débit de 1,3 L.min<sup>-1</sup> comme le débit optimal (Zheng, 2010) pour obtenir un signal de fluorescence optimal pour une concentration de formaldéhyde fixe. Avec un temps de prélèvement de 2 min, on a alors  $V_{HCHO}^{air} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 2,6 \text{ L}$ .

Nous avons mesuré successivement quatre fois les quantités de formaldéhyde transférées en phase aqueuse à partir de la même concentration de formaldéhyde gazeux de 32,3  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (analysée par la méthode HPLC/UV) générée à l'aide de la source portable. Le **Tableau 1** présente l'ensemble des résultats obtenus. La moyenne du rendement de piégeage obtenue est égale à 41%.

**TABLEAU 1:** RENDEMENTS DE PIEGEAGE DU FORMALDEHYDE GAZEUX EN SOLUTION AVEC LE PROTOTYPE AUTOMATIQUE, POUR UNE CONCENTRATION DE FORMALDEHYDE GAZEUX EGALE A  $32,3 \mu\text{G.M}^{-3}$ . LES ANALYSES ONT ETE EFFECTUEES DANS LES CONDITIONS SUIVANTES :  $D_{\text{PRELEVEMENT}} = 1,3 \text{ L.MIN}^{-1}$  ;  $T_{\text{PRELEVEMENT}} = 2 \text{ MIN}$ .

$[\text{HCHO}]_{\text{gaz HPLC}}$ ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	Signal corrigé (u.a.)	$[\text{HCHO}]_{\text{aq}}^{\text{diluée}}$ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	$[\text{HCHO}]_{\text{aq}}^{\text{avant dilution}}$ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	$[\text{HCHO}]_{\text{gaz analyseur}}$ ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	Rendement
32,3	82526	11,8	58,4	14,1	43,7
32,3	71547	10,2	50,6	12,2	37,9
32,3	80406	11,4	56,9	13,7	42,6
32,3	73701	10,5	52,1	12,6	39,0

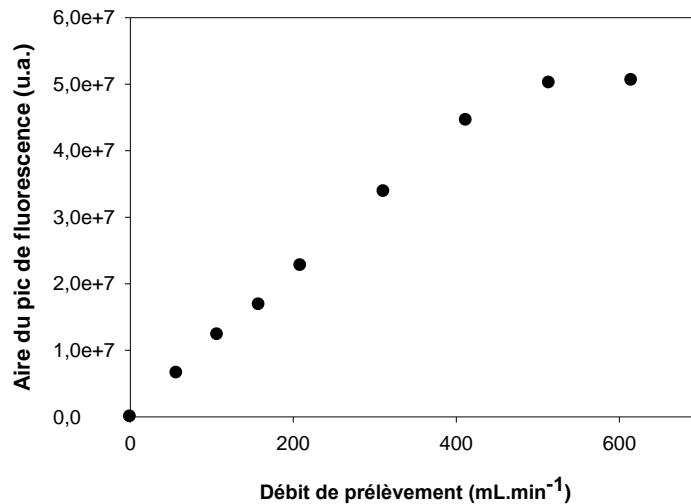
En raison des différentes erreurs expérimentales, l'incertitude a été évaluée à  $\pm 9\%$  pour le rendement de piégeage. En conséquence, le rendement de piégeage du formaldéhyde gazeux vers la solution est estimé à  $41 \pm 9\%$  à température ambiante avec notre analyseur automatique.

Ce rendement de piégeage est suffisant pour transférer suffisamment de formaldéhyde gazeux en solution et comme vu précédemment d'atteindre des LDD et LDQ très satisfaisantes. Néanmoins, étant donné qu'il n'est pas de 100%, l'analyseur nécessite à ce stade une calibration externe systématique d'autant que les variations de température ambiante peuvent modifier ce rendement de piégeage.

#### 4.2.5.2. Débit de prélèvement de l'analyseur égal à $0,3 \text{ L.min}^{-1}$ .

Afin de s'affranchir d'une calibration externe systématique fastidieuse (2 heures si on espère avoir plusieurs points de calibration), nous avons choisi d'abaisser le débit de prélèvement (et donc d'augmenter le temps de séjour dans le piège) pour augmenter l'efficacité du piégeage. L'obtention d'un rendement proche de 100% devrait de plus nous permettre de nous affranchir des problèmes de variations du rendement de piégeage du formaldéhyde en solution qui est potentiellement dépendant de la température ambiante car sa constante de Henry varie avec la température. Ainsi à temps de séjour infini dans le dispositif de piégeage (débit d'air de prélèvement très faible), le formaldéhyde sera piégé en totalité.

Après des expériences préliminaires pour des débits variant entre  $100$  et  $2000 \text{ mL.min}^{-1}$ , il est apparu que  $300 \text{ mL.min}^{-1}$  permettait de conserver un signal de fluorescence conséquent tout en assurant un rendement de piégeage proche de 100%. Le piégeage est en effet optimal pour un débit minimal (proche de zéro), à savoir quand le temps de contact entre le gaz et le liquide est maximal (ou quasi infini). Sur la **Figure 15**, le signal de fluorescence augmente linéairement avec le débit de prélèvement jusqu'à  $400 \text{ mL.min}^{-1}$  indiquant que le piégeage est maximal jusqu'à cette valeur.

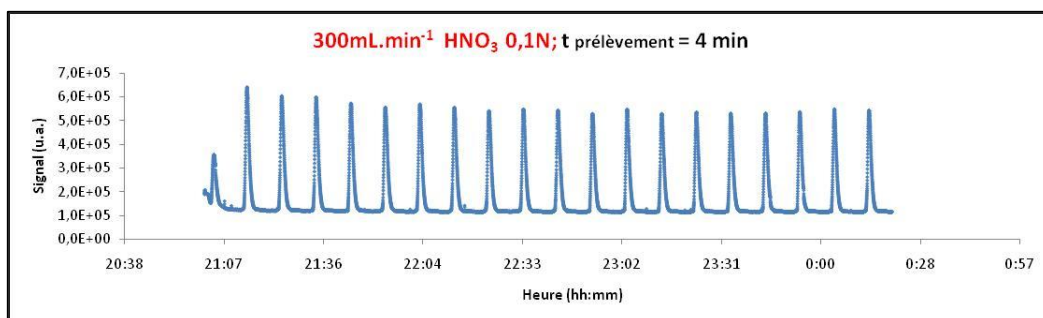


**FIGURE 15:** Aire du pic de fluorescence en fonction du débit de prélèvement gazeux obtenu pour une concentration gazeuse égale à  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec  $t_{\text{prélèvement}} = 4 \text{ min}$  et  $\text{HNO}_3$  0,1N comme solution de piégeage.

Dans ce cas, le temps de prélèvement gazeux a été allongé à 4 min et le débit d'air étant de  $300 \text{ mL.min}^{-1}$ , alors  $V_{\text{HCHO}}^{\text{air}} = 1,2 \text{ L}$ . A titre d'exemple, les pics de formaldéhyde obtenus avec une concentration de formaldéhyde gazeuse dans ces conditions sont présentés en **Figure 16**.

Dans les nouvelles conditions expérimentales, **le rendement de piégeage du formaldéhyde a été évalué à  $93 \pm 2 \%$** , ceci à 3 reprises pour une concentration de formaldéhyde gazeuse égale à  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$  générée à partir de la source. Avec un débit de prélèvement fixé à  $300 \text{ mL.min}^{-1}$  et  $\text{HNO}_3$  0,1N comme solution de piégeage, le rendement de piégeage est donc bien proche de 100%.

Au point de vue sensibilité par rapport aux anciennes conditions, la diminution du volume d'air (de 2,6 L à 1,2 L) est compensé approximativement par l'augmentation du rendement de piégeage. La résolution temporelle a par contre légèrement augmenté et il a été décidé de fixer à 10 minutes le temps entre deux analyses pour raison de commodité.



**FIGURE 16:** Pics de formaldéhyde obtenus pour une concentration gazeuse égale à  $40 \mu\text{g.m}^{-3}$  avec  $D_{\text{prélèvement}} = 300 \text{ mL.min}^{-1}$  et  $t_{\text{prélèvement}} = 4 \text{ min}$ .

#### 4.2.6. Autonomie en réactifs

L'analyseur consomme environ 1 mL de réactifs par min, soit  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  d'eau et  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de fluoral-P. Aussi, si il fonctionne en continue, il consomme 30 mL par heure de fluoral-P, ou encore 720 mL de fluoral-p par jour.

Avec une mesure (10 min) programmée toutes les heures, il consomme 5 mL par heure de fluoral-P, ou encore 120 mL de fluoral-p par jour. Ainsi, 1L de solution de fluoral-P permet de travailler 8,3 jours.

Il est à noter que la solution de fluoral-P est conservée à température ambiante contrairement à l'analyseur commercialisé par AEROLASER. Ceci n'induit qu'une très faible dérive de la ligne de base sur de telles durées qui n'est absolument pas gênante (contrairement à AEROLASER) dans la mesure où la concentration mesurée résulte de l'intégration du pic au dessus de la ligne de base.

Si cette consommation en réactif peut paraître encore élevée, le dispositif miniaturisée actuellement en cours de développement (brevet en cours) permet de remédier à ce souci en ne consommant que 0,6 à 1,2 mL par heure d'un seul réactif.

#### **4.2.7. Comparaison des performances analytiques avec les autres méthodes chimiques existantes**

Le **Tableau 2** compare les performances analytiques de notre analyseur automatique avec les autres méthodes chimiques existantes. Par son poids et sa sensibilité, il apparaît que notre analyseur de formaldéhyde constitue un excellent compromis pour une utilisation sur le terrain. La réduction du débit de l'air de prélèvement a permis d'obtenir un rendement de piégeage proche de 100%, ce qui laisse envisager son utilisation future sans calibration externe en phase gazeuse. Une simple calibration en phase aqueuse pourrait à terme permettre d'étalonner l'appareil automatiquement.

**TABLEAU 2:** Comparaison des performances analytiques avec les autres méthodes chimiques existantes.

Méthodes chimiques	Limite de détection ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	Résolution temporelle	Portable	Interférences	Coût	Références
Dimédone + fluorométrie	1,1 (S/N = 3)	-	non	aldéhydes	-	(Sakai et al. 2002)
MBTH + absorption visible	0,1 (S/N = 3)	5 min	oui	aldéhydes, SO <sub>2</sub>	> 10 K€	(Toda et al. 2005)
	0,004 (S/N non précisé)	17 min		aldéhydes, SO <sub>2</sub> , effet mémoire		(Sassine 2009)
CHD + fluorométrie	0,04 – 0,09 (S/N = 3)	~ 5 min	oui	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	(Li et al. 2001)
Acide chromotropique + photodiode	2,5 (S/N non précisé)	7	-	phénol, alcools, hydrocarbures, oléfine, aromatique	-	(Li et al. 2001)
KD-XA01+ photodiode	6,3 (S/N = 5)	15 min prélèvement	oui	non	-	(Suzuki et al. 2003)
AHMT+ photodiode	50 (S/N non précisé)	3 min	oui	non	-	(Kawamura et al. 2005)
Aerolaser AL4021	0,06 (S/N = 2)	1 min	20 kg	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , Glyoxal	30 - 40 K€	(Wisthaler et al. 2008)
	0,06 (S/N non précisé)	1,5 min				(Aero-Laser 2010)
	0,19 (S/N non précisé)	1,5 min				(Hak et al. 2005)
Fluoral-P + fluorométrie	0,13 (S/N = 3)	~ 3 min	2,5 kg	H <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub>	-	(JunkermannBurger 2006)
	0,09 (S/N = 3)	~ 10 min	~ 20 kg			(Li et al. 2005)
	0,04 (S/N = 3)	5 - 6 min	8,05 kg		~ 7 K€	Ce travail

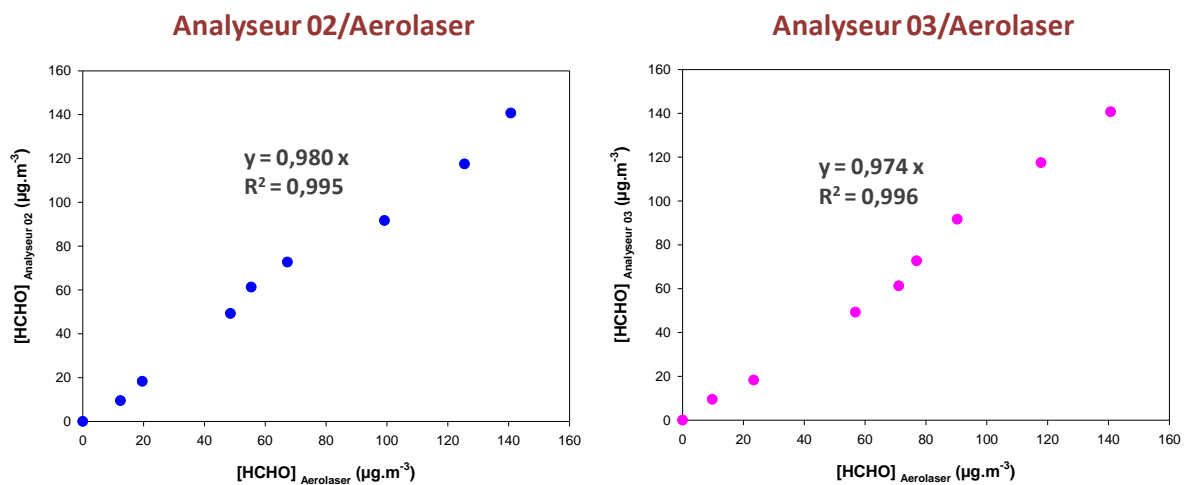


### 4.3. INTERCOMPARAISON AVEC D'AUTRES METHODES DE REFERENCE, VALIDATIONS SUR LE TERRAIN, EXEMPLES D'APPLICATION

Outre le développement et la validation au laboratoire, nos analyseurs automatiques de formaldéhyde ont été mobilisés pour des mesures sur site (air extérieur en région parisienne, école du Haut-Rhin, etc. ) ou des mesures en conditions contrôlées au laboratoire (campagne d'inter-comparaison à Orléans, mesure de taux d'émission, etc.). Seuls les résultats les plus pertinents sont reportés ici.

#### 4.3.1. Campagne à Orléans : intercomparaison avec l'appareil d'AEROLASER

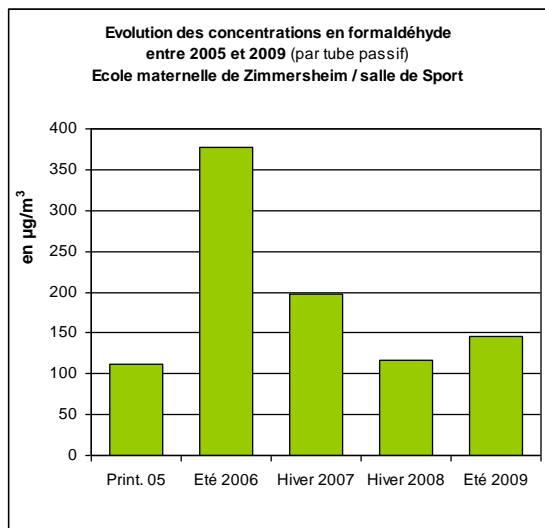
La campagne à Orléans a eu lieu du 21 au 24 mars 2011. La source de formaldéhyde du LMSPC a été utilisée pour générer en mode dynamique des concentrations stables et connues de formaldéhyde variant entre 10 et 140  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , soient des valeurs typiques de l'air intérieur. L'analyseur AL-4021 commercialisé par AEROLASER et un de nos prototypes de l'analyseur de formaldéhyde (02 ou 03) étaient connectés en sortie de source et prélevaient de fait le formaldéhyde dilué dans de l'air pur. L'analyseur AL-4021 avait été au préalable étalonné la veille au moyen de sa source gazeuse interne. La **Figure 17** montre que les concentrations mesurées avec nos analyseurs sont en excellent accord avec celles enregistrées par l'analyseur AL-4021, ce qui valide de fait le fonctionnement de nos deux prototypes.



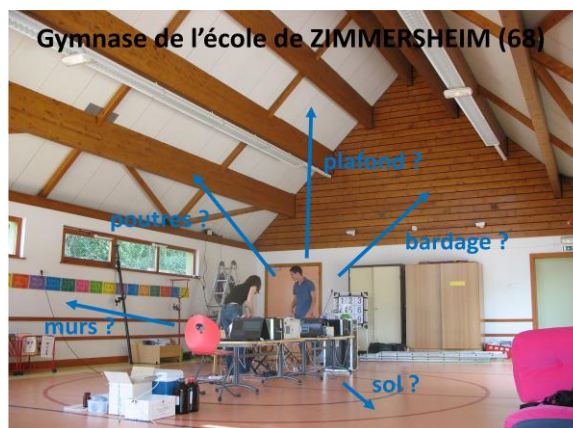
**FIGURE 17:** Concentrations de formaldéhyde mesurées avec les analyseurs 02 ou 03 du LMSPC en fonction des concentrations mesurées avec l'analyseur AL-4021 d'Aerolaser.

### 4.3.2. Cas d'une école polluée par le formaldéhyde depuis 7 ans

Depuis 2005, l'école de Zimmersheim enregistre des concentrations record en formaldéhyde puisque les valeurs moyennes mesurées sur 5 jours (du lundi matin au vendredi après midi) à l'aide de tubes passifs Radiello® varient entre 100 et 350  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en fonction des saisons (voir **Figure 18**).



**FIGURE 18:** concentrations mesurées dans le gymnase de l'école de Zimmersheim depuis 2005 (données de l'ASPA).



**FIGURE 19:** photo de l'intérieur du gymnase de Zimmersheim.

#### 4.3.2.1. Identification de la source de pollution

Afin de diagnostiquer la source de pollution dans cette école, l'équipe de physico-chimie de l'atmosphère (LMSPC, Uds/CNRS) de Strasbourg a participé conjointement avec l'ASPA<sup>2</sup> à une campagne de mesures plus approfondie les 14 et 15 juin 2011. Pour ce faire, le LMSPC a déployé sur site deux analyseurs de formaldéhyde entièrement automatiques et a également fait des prélèvements actifs sur cartouches de DNPH (Marchand et al. 2006; Marchand et al. 2008). Typiquement, un volume de 100 à 200 L étaient prélevés à un débit fixé à 2  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  et contrôlé par un régulateur de débit massique (Bronkhorst, 0-5  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). L'ASPA disposait quant à elle de cartouches de DNPH et d'une cellule d'émission FLEC® vendue par la société Chematec.

#### 4.3.2.2. Spatialisation des concentrations dans le gymnase

Arrivés sur site vers 11H, la mise en place des appareils a été entreprise, puis les appareils ont été calibrés (voir **Figure 19**). A partir de 14h, un des deux analyseurs a été utilisé pour déterminer la

<sup>2</sup> ASPA : Association pour la surveillance et l'étude de la Pollution Atmosphérique en Alsace

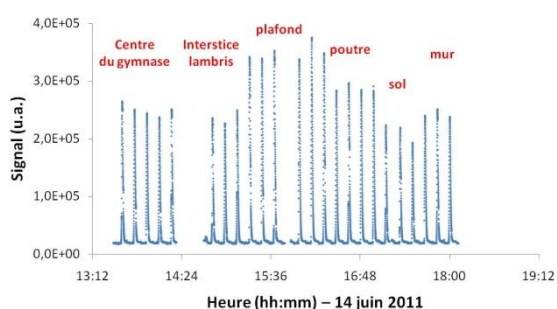
spatialisation des concentrations de formaldéhyde dans l'air du gymnase. Ainsi, les concentrations ont été mesurées au centre du gymnase et à proximité des sources potentielles (sol, murs, plafond, poutres, bardage) (voir **Figure 20** et **Figure 21**).



**FIGURE 20:** prélèvement d'air à proximité du plafond.



**FIGURE 21:** prélèvement d'air à proximité du mur.



**FIGURE 22:** Signaux mesurés par l'analyseur à proximité des différentes sources (murs, plafond, sol, etc.). La surface du pic est proportionnelle à la concentration de formaldéhyde dans l'air.

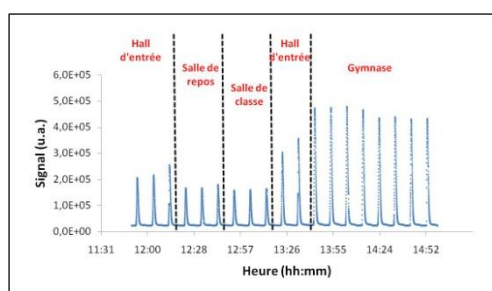
Lieu de prélèvement	Concentration moyenne de formaldéhyde ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ANALYSEUR 14 juin 2011	Nombre de mesures ANALYSEUR	Concentration de formaldéhyde ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) HPLC 14 juin 2011
Centre du gymnase	$242 \pm 11$	5	255 274
Interstice lambris	$218 \pm 3$	3	-
Plafond (plaques trouées)	$322 \pm 4$	6	325
Poutre	$269 \pm 2$	4	-
Sol	$180 \pm 9$	3	-
Mur	$228 \pm 2$	3	-

**FIGURE 23:** Concentrations mesurées à proximité des différentes sources (murs, plafond, sol, etc.) par l'analyseur et avec des cartouches de DNPH.

Vers 15h30, les mesures menées avec l'analyseur nous ont permis de mettre en évidence des concentrations plus élevées à proximité du plafond alors que les autres surfaces semblaient présenter des concentrations similaires à celles mesurées au centre du gymnase (voir **Figure 22** et **Figure 23**).

#### 4.3.2.3. Spatialisation des concentrations de formaldéhyde dans les différentes salles de l'école

Le second jour, dans la mesure où les plaques constituant le plafond sont également présentes dans le Hall de l'école, voire au dessus des fonds plafond des autres salles, nous avons entrepris des mesures dans les différentes salles de l'école, à savoir le gymnase, le hall, la salle de repos et la salle de classe. En la présence exceptionnelle des enfants le mercredi 15 juin 2011, la plupart de ces mesures ont été effectuées sur un temps très court (entre 11h30 et 13h30 afin de ne pas perturber le déroulement de l'enseignement). Les résultats sont présentés sur la **Figure 24** et la **Figure 25**. Si les concentrations les plus élevées ( $338 \pm 16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) sont enregistrées dans le gymnase, le hall d'entrée et, dans une moindre mesure, les salles de classe et de repos dépassent le seuil de recommandation de l'OMS de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour une exposition de 30 min ou le seuil de recommandation de l'ANSES<sup>3</sup> de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour une exposition de 2 heures. Il est à noter que les mesures mettent en évidence une augmentation rapide de la concentration de formaldéhyde dans le hall (voir **Figure 24**) une fois que celui-ci est fermé (et donc n'est plus ventilé par les allées et venues).



**FIGURE 24:** Signaux mesurés par l'analyseur dans les différentes salles de l'école. La surface du pic est proportionnelle à la concentration de formaldéhyde dans l'air.

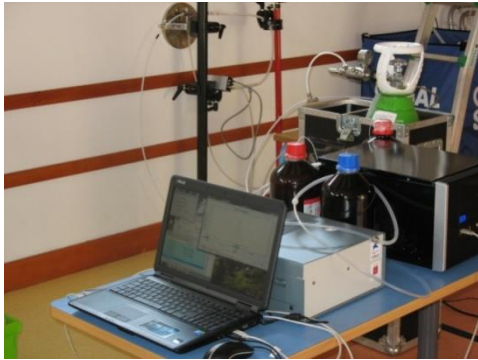
Salle investiguée	Concentration moyenne de formaldéhyde ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ANALYSEUR 15 juin 2011	Nbre de mesures ANALYSEUR	Concentration de formaldéhyde ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) HPLC 15 juin 2011
Hall d'entrée (fermé à partir de 11h30)	$158 \pm 6$ <small>(valeur augmentée après fermeture)</small>	3	-
Salle de repos (fermé à partir de 11h30) <small>2 fenêtres ouvertes jusqu'à 11h30</small>	$116 \pm 3$	3	96
Salle de classe (fermé à partir de 11h30)	$111 \pm 3$	3	114
<b>Gymnase</b>	<b><math>338 \pm 16</math></b>	8	-
Extérieur	$6.2 \pm 0.2$	4	4.4

**FIGURE 25:** Concentrations mesurées dans les différentes salles de l'école par l'analyseur et avec des cartouches de DNPH.

#### 4.3.2.4. Mesures des taux d'émission des principales sources de formaldéhyde dans le gymnase

Lors de la seconde journée, nous nous sommes efforcés de réaliser des mesures de taux d'émission des différentes sources potentielles (sol, mur, plafond, poutres) présentes dans le gymnase afin de confirmer les mesures de la veille et d'avoir une mesure "normée" en couplant notre analyseur à la cellule FLEC d'émission de l'ASPA (voir **Figure 26** et **Figure 27**). Les résultats présentés sur la **Figure 28** et la **Figure 29**, confirment que les émissions provenant du plafond sont les plus importantes avec des taux d'émission de formaldéhyde atteignant une valeur record de  $758 \pm 40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

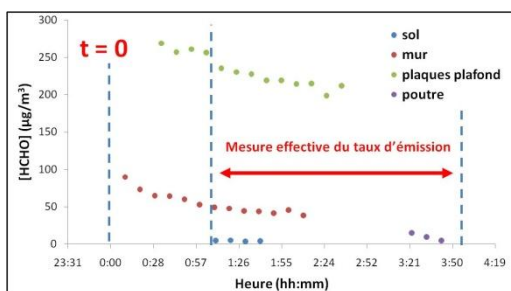
<sup>3</sup> ANSES Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (alimentation, environnement, travail) fusion de l'AFSSET et de l'AFSSA



**FIGURE 26:** Couplage de la cellule d'émission FLEC® de l'ASPA (apposée sur le mur) avec l'analyseur du LMSPC.



**FIGURE 27:** Mesure du taux d'émission au plafond.



**FIGURE 28:** Concentrations de formaldéhyde mesurées en sortie de FLEC®. Le temps t=0 indique le début du balayage d'air dans la cellule d'émission.

Surfaces investiguées	Concentration moyenne de formaldéhyde ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 15 juin 2011	Nombre de mesures	Taux d'émission du matériau ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) 15 juin 2011
Plafond (plaques trouées)	223 ± 12	10	758 ± 40
Poutres	10 ± 4	3	34 ± 12
Sol	4 ± 1	4	15 ± 2
Murs	47 ± 5	9	160 ± 16

Conditions de la mesure :  
 - débit de FLEC : 1.00 L/min  
 - Température moyenne : 24 – 26 °C.

**FIGURE 29:** Taux d'émissions des différentes sources potentielles mesurés dans le gymnase.

### 4.3.2.5. Conclusions

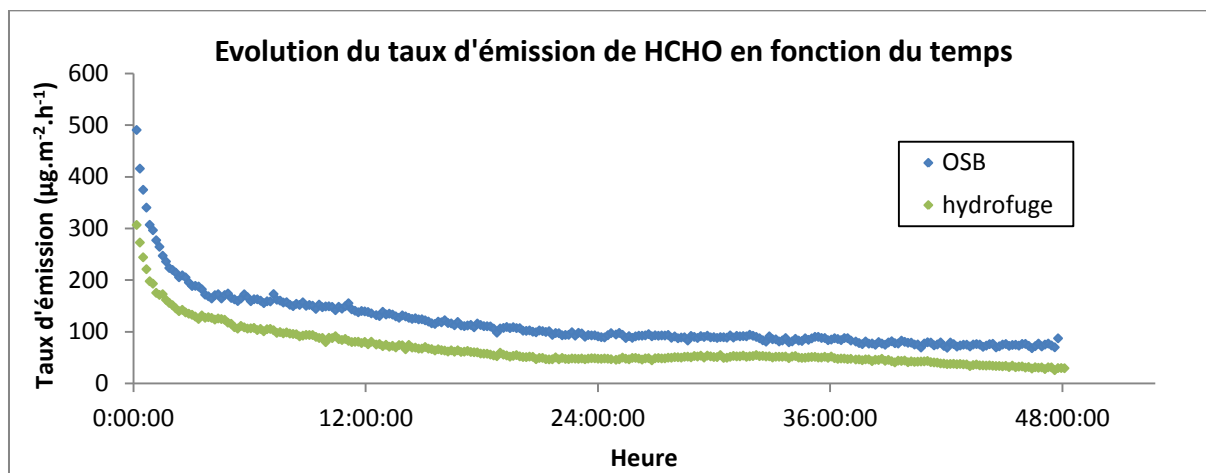
Cette campagne de terrain menée dans cette école particulièrement polluée a démontré que l'analyseur de formaldéhyde était hautement performant, alliant précision et rapidité, faisant de lui un outil de diagnostic de haute technologie. Cette campagne a également démontré le potentiel du couplage d'une cellule d'émission avec un analyseur automatique pour obtenir une mesure normée.

### 4.3.3. Taux d'émissions des matériaux

Grâce à une cellule d'émission similaire à la FLEC commercialisée par Chematec et réalisée au laboratoire puis couplée à notre analyseur de formaldéhyde, des mesures de taux d'émissions sur deux matériaux ont été réalisées pendant 48 heures pour observer leurs évolutions au cours du temps (voir **Figure 30**).

Passé 10 minutes de renouvellement d'air dans la cellule, la concentration de formaldéhyde était mesurée toutes les 10 minutes afin d'observer la décroissance du taux d'émission de HCHO en particulier pendant les deux premières heures. Dans le cas de l'OSB, la valeur du taux d'émission décroît de  $490 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  (les molécules de HCHO présentes en surface se désorbent rapidement)

pour se stabiliser finalement vers  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  après 24 heures. C'est donc à partir de 24 heures que la mesure du taux d'émission est effective lorsque l'équilibre est atteint à l'interface air/matériau. Dans ce cas, l'air dans la cellule a été renouvelé 41000 fois. Les résultats obtenus pour les différents matériaux sont regroupés dans le **Tableau 3**.



**FIGURE 30:** Evolution du taux d'émission de HCHO en fonction du temps pour la cellule d'émission pour deux matériaux, Bois OSB et matériau hydrofuge ; Débit d'air dans la cellule :  $800 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

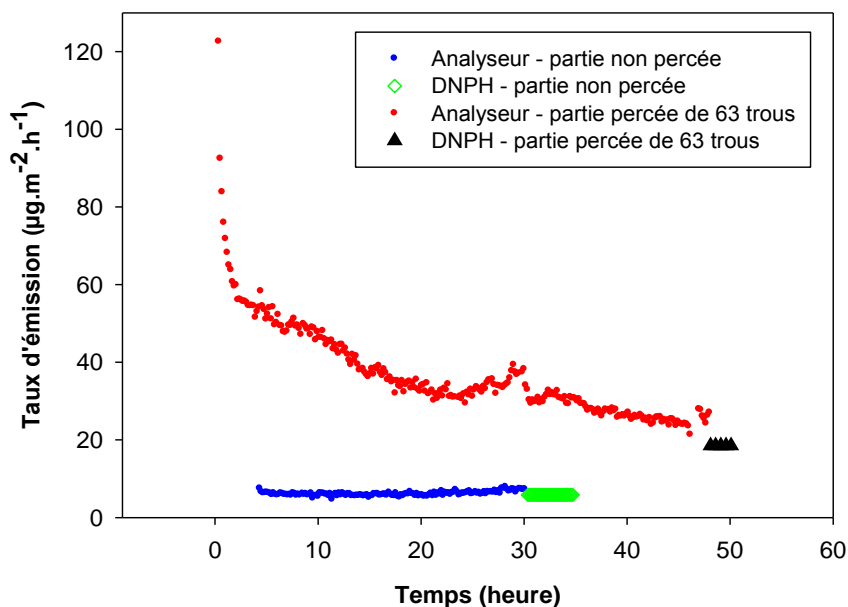
**TABLEAU 3:** Résultats des concentrations et taux d'émissions de HCHO pour les deux matériaux étudiés que sont le bois OSB et le matériau hydrofuge.

Matériau	Concentration moyenne de formaldéhyde à l'équilibre ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Nombre de mesures	Taux d'émission du matériau ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )
Matériau OSB E1	$31 \pm 3$	139	$83 \pm 7$
Matériau hydrofuge	$16 \pm 2$	141	$45 \pm 7$

En Europe, seuls les matériaux correspondant à la catégorie d'émission E1 peuvent être utilisés à l'intérieur des bâtiments, la valeur du taux d'émission de HCHO est fixé à  $3,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ <sup>23</sup> pour cette catégorie. Les deux matériaux analysés au laboratoire répondent donc à cette réglementation puisque leurs taux d'émissions sont bien en-dessous de la valeur limite. Ils sont respectivement égaux à 83 et 45  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  pour l'OSB et le matériau hydrofuge.

La **Figure 31** est un autre exemple de mesures de taux d'émission réalisées à température ambiante sur un même matériau aggloméré recouvert d'un mélaminé blanc, percé ou non de 63 trous. La Figure 31 met en évidence l'importance du mélaminé pour freiner les émissions de formaldéhyde puisque le taux d'émission de formaldéhyde de la plaque avec 63 trous ( $\sim 20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) est significativement plus élevé que celui obtenu avec une plaque sans trou ( $\sim 5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ). De plus, il est à souligner que les mesures intercomparatives avec des cartouches de DNPH réalisées en fin

d'expérience montrent un excellent accord entre les valeurs obtenues avec l'analyseur et celles déterminée par HPLC/UV après dérivatisation avec la DNPH (méthode de référence).



**FIGURE 31:** Evolution du taux d'émission à partir d'un panneau aggloméré recouvert d'un mélaminé blanc, à partir d'une partie percée de 63 trous (5 mm de diamètre et 5 mm de profondeur) et d'une partie non percée.

#### 4.3.4. Mesures dans l'air extérieur sur le site du Sirta

Deux campagnes de mesures en air extérieur ont également été menées. La première s'est déroulée à Strasbourg sur une période de 5 jours et avait pour objectif de préparer la seconde en vérifiant d'une part que les nouvelles conditions de piégeage (300 mL.min<sup>-1</sup> pendant 4 min) nous permettaient de mesurer les concentrations très faibles de formaldéhyde présentes dans l'air extérieur. Seule la seconde campagne de mesures, réalisée en région parisienne conjointement avec de nombreux laboratoires (PC2A (Lille) ; LATMOS, LSCÉ et LISA (Paris) ; ICARE (Orléans) ; MPI (Mainz, Allemagne))<sup>4</sup> sur une durée de 12 jours, est présentée dans ce rapport.

Cette campagne de mesure s'est déroulée sur le site du Sirta (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique) à Palaiseau situé à environ 20 km au Sud-Ouest de Paris. Ce site à été

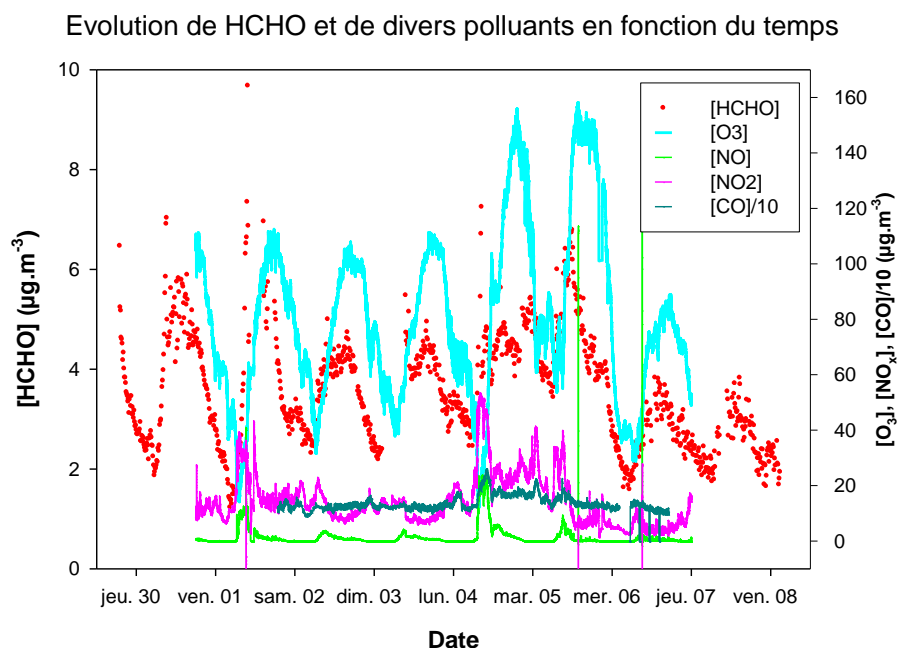
---

<sup>4</sup> PC2A : PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère ; LATMOS : Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales ; LSCÉ : Laboratoire des Sciences du Climat et l'Environnement ; LISA : Laboratoire Interuniversitaires des Systèmes Atmosphériques ; ICARE : Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement ; MPI : Max-Planck-Institut.

choisi pour sa situation géographique car il permet de mettre en évidence, par Vent de Nord-Est, le transport régional des polluants émis par Paris, voire même le transport à longues distances en Europe (émissions provenant du Benelux).

Les différents laboratoires mobilisés avaient pour objectifs : 1) d'intercomparer des mesures de radicaux OH qui sont les principaux oxydants de l'atmosphère et par conséquent des indicateurs de la réactivité des masses d'air ; 2) de quantifier les différentes sources de OH ( $O_3$ , HONO, HCHO, radicaux  $HO_2$ , etc.); 3) de quantifier les différents puits de OH (COV dont HCHO, CO, etc.); 4) de réaliser un bilan des sources et des puits de OH afin de quantifier leurs contributions. Il est à noter que le formaldéhyde est un cas particulier car il est à la fois une source nette de radicaux OH (par photolyse) mais également un puits de HCHO par réaction avec ce radical.

Les résultats préliminaires obtenus pour les différents composés sont présentés dans la **Figure 32** et la **Figure 33**. Les autres composés, hormis HCHO, ont été mesurés par d'autres laboratoires :  $O_3$  et  $NO_x$  (PC2A), CO (LSCE), OH (LATMOS).



**FIGURE 32:** Evolution de différents polluants analysés à Palaiseau sur la période du 29 Juin au 08 Juillet.

#### 4.3.4.1. Evolution temporelle des concentrations d'oxydes d'azote

Les maxima de concentration de  $NO$  sont corrélés aux minima d' $O_3$ , car  $NO$  est rapidement converti en  $NO_2$  par réaction avec  $O_3$  (**Figure 32**). Les concentrations de  $NO$  varient le plus souvent de 1 à  $30 \mu\text{g.m}^{-3}$  en journée, avec des valeurs atteignant brutalement  $120 \mu\text{g.m}^{-3}$  les 5 et 6 juin. Elles sont en revanche nulles la nuit. Les pics observés en matinée (6-10h) ainsi qu'en fin de journée (jusqu'à 20h) les ven. 1, sam. 2 et dim. 3 Juillet sont liés au trafic automobile, probablement accru du fait du 1<sup>er</sup> week-end de grande affluence en raison des départs en vacances. La journée du lundi 04



Juillet est marquée par une concentration élevée ( $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) et continue en NO en raison du changement de conditions météorologiques (vent passé de l'Ouest au Nord-Est).

Le profil de concentration de  $\text{NO}_2$  indique que son émission est étroitement liée à celle de NO, les concentrations variant pour  $\text{NO}_2$  de 4 à  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ . De même que pour NO, un pic de concentration plus important ainsi qu'une persistance de la concentration est observé au cours de la nuit du 04 au 05 Juillet.

#### **4.3.4.2. Evolution temporelle de la concentration de monoxyde de carbone**

La concentration de CO variait le plus souvent entre 80 et  $140 \mu\text{g.m}^{-3}$ , à l'exception de l'épisode du 04 au 05 Juillet où la concentration de CO était comprise entre 130 et  $170 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Les pics du sam. 2, lun. 4, mar. 5 et mer. 6 Juillet sont corrélés avec les pics des oxydes d'azote liés au trafic automobile.

#### **4.3.4.3. Evolution temporelle de la concentration d'ozone**

Des minima et des maxima sont observés respectivement la nuit et dans l'après-midi pour  $\text{O}_3$ , ce dernier étant formé uniquement par des réactions photochimiques. Les concentrations varient de 20 à  $155 \mu\text{g.m}^{-3}$  sur toute la période. Jusqu'au 04 Juillet, les pics sont semblables avec des concentrations maximales variant entre 100 et  $120 \mu\text{g.m}^{-3}$  en fin d'après-midi (15-17 H). De même que pour les  $\text{NO}_x$  qui sont les précurseurs de l'ozone, le passage en vent de Nord-Est du 04 Juillet au matin jusqu'au 05 Juillet au soir a généré des maxima très élevés ( $\sim 150 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) et un minimum pendant la nuit du 04 au 05 sensiblement plus élevé que les jours précédents ( $\sim 60\text{-}80 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). A l'inverse, le temps nuageux et pluvieux du 06 Juillet a favorisé la forte diminution de la concentration d' $\text{O}_3$ .

#### **4.3.4.4. Evolution temporelle de la concentration du formaldéhyde**

Le profil des concentrations de HCHO est relativement plus complexe que les précédents car le formaldéhyde peut provenir à la fois des sources de combustion (automobiles, activités industrielles) mais également de réactions photochimiques ou encore impliquant  $\text{O}_3$ .

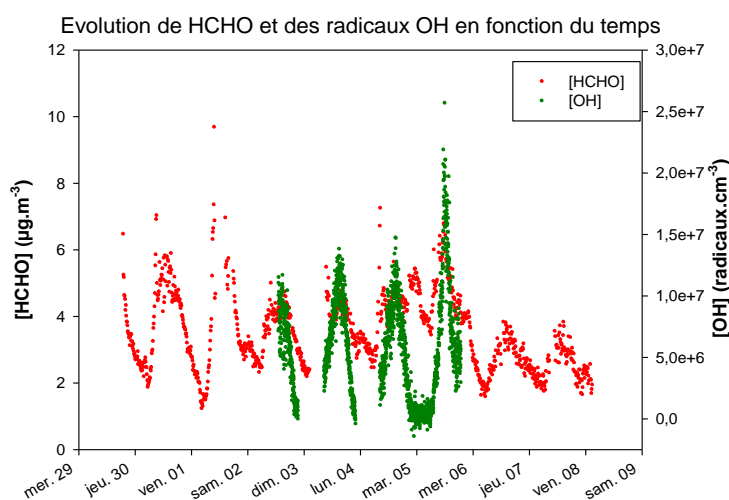
Sur la période étudiée, les concentrations sont relativement faibles et varient de 1 à  $7 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Les concentrations sont minimales la nuit et maximales au cours de l'après-midi, ces maxima étant corrélés avec ceux de l'ozone suggérant que le formaldéhyde est d'origine photochimique (produit par l'oxydation des COVs). Les pics de HCHO sont très légèrement en avance par rapport à ceux d' $\text{O}_3$  (**Figure 32**) ce qui signifie qu'il provient de la photo-oxydation des COV et non des réactions d'ozonolyse des COVs insaturés. Des pics très fins de formaldéhyde sont enregistrés également certains jours (vendredi 01 et lundi 04 par exemple) le matin vers 8-10H qui sont quant à eux attribuables aux émissions primaires et en particulier au trafic automobile (voir chapitre 4.3.4.6).

Comme pour les précédents polluants, la concentration de HCHO ne diminue pas ou très peu durant la nuit du 04 au 05 Juillet. A l'inverse, les 06 et 07 Juillet, les concentrations de HCHO ont diminué à

cause des mauvaises conditions météorologiques (pluies intermittentes) conduisant au lessivage de l'atmosphère processus éliminant efficacement le formaldéhyde puisque c'est un composé qui possède une constante de Henry élevée.

#### 4.3.4.5. Evolution temporelle de la concentration des radicaux OH et corrélation avec celle de formaldéhyde

La **Figure 33** permet de mettre en évidence la corrélation entre les concentrations de HCHO et celles en radicaux OH qui sont intimement liées entre elles. En effet, comme mentionné ci-avant, OH est à la fois une source et un puits de HCHO. L'oxydation des COVs initiée par le radical OH mène à la formation de formaldéhyde. Le formaldéhyde est lui-même consommé par réaction avec OH. De plus, en se photodissociant, le formaldéhyde est une source de radicaux OH. De la même façon que pour les autres polluants, le pic en radicaux OH du 05 Juillet est plus important que pour les jours précédents ( $2,5 \cdot 10^7$  contre  $1,8 \cdot 10^7$  radicaux.cm<sup>-3</sup>). Cette augmentation de la concentration de radicaux OH pourrait être essentiellement attribuable à l'augmentation de la concentration de formaldéhyde (principalement d'origine primaire le 05/07 contrairement aux autres jours) qui en se photodissociant forme des radicaux OH.



**FIGURE 33:** Evolution de HCHO et des radicaux OH analysés à Palaiseau sur la période du 29 Juin au 08 Juillet.

#### 4.3.4.6. Mise en évidence de phénomènes d'inversion de température

Outre le changement de direction du vent des 4 et 5 juillet, un autre phénomène a été mis en évidence par les variations des concentrations des différents polluants visibles en **Figure 32**. En effet, une augmentation brutale de la concentration de formaldéhyde est observée en matinée (8h30-9h30) pour les journées du ven. 1, sam. 2, dim. 3 et lun. 4 Juillet et est corrélée avec celles des différents polluants primaires (NO<sub>x</sub>, CO). Ceci indique d'une part que le formaldéhyde est essentiellement d'origine primaire à cette heure de la journée. D'autre part, ces fortes et brèves hausses des concentrations des polluants d'origine primaire s'expliquent par l'existence d'une inversion de température qui bloque la dispersion verticale des polluants. Cette inversion de

température est éphémère et disparaît dès lors que le soleil réchauffe les basses couches de l'atmosphère.

## **5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

Ce travail a porté sur le développement d'un analyseur portable et rapide pour mesurer le formaldéhyde dans l'air. Bien que parfaitement adapté à la mesure en air extérieur, c'est en environnement intérieur/clos que le besoin pour ce type d'appareil est le plus fort. Le principe de notre analyseur de formaldéhyde repose sur la réaction du formaldéhyde avec un agent dérivatif sélectif (fluoral-P) pour former une espèce fluorescente facilement analysable, le 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DDL).



**FIGURE 34:** Prototype de 2<sup>nd</sup>e génération de l'analyseur. Le prototype est transportable (env. 8 kg) et a une dimension de 28,5 x 23 x 38 cm.

L'analyseur mesure les concentrations de formaldéhyde selon 3 étapes fortement couplées entre elles :

- 1) le piégeage du formaldéhyde gazeux en solution,
- 2) la dérivation sélective du formaldéhyde par réaction avec le fluoral-p,
- 3) l'analyse par spectroscopie de fluorescence du produit de la réaction.

**Au cours de ce projet, deux prototypes automatiques portables de 2<sup>nd</sup>e génération ont été réalisés** au LMSPC (**Figure 34**). Ces prototypes sont pilotés par un PC portable connecté *via* un port USB. Un logiciel spécifique a été développé sous windows pour le pilotage et le traitement des données.

Il est à noter que nos résultats confirment l'absence d'interférence entre les autres aldéhydes et le fluoral-p car en solution, même à des concentrations 10 fois supérieures à celle du formaldéhyde, le signal de fluorescence n'est pas modifié. L'ensemble de cette méthode analytique a fait l'objet d'un

brevet français publié en décembre 2010 (Le Calvé et al., 2010)<sup>5</sup> qui a ensuite fait l'objet d'une extension internationale en juin 2012<sup>6</sup>.

### **Développement réalisé dans des conditions contrôlées de laboratoire**

Afin de bien évaluer les performances de l'analyseur en phase gazeuse, une source portable calibrée de formaldéhyde gazeux régulée en température a été développée. La calibration du formaldéhyde gazeux générée par cette source a été réalisée par piégeage sur des cartouches de DNPH puis analyse par HPLC/UV. Cette source permet de générer des concentrations variant entre 2 et plus de 450  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Cette source s'est révélée extrêmement stable dans le temps et une fois elle-même calibrée, elle permet de réaliser une calibration de notre analyseur avec plusieurs concentrations gazeuses différentes en environ 2 heures (typiquement 5).

Le pilotage des paramètres de l'analyseur (gain, temps et débit de prélèvement, etc.) et de la source de formaldéhyde (température, débits) est assuré par un seul et même logiciel développé au LMSPC et fonctionnant sous windows. Il permet en outre l'intégration automatique des pics de fluorescence et le calcul automatique de la concentration de formaldéhyde à partir d'une calibration préalable. Ces valeurs sont affichées à l'écran du PC dès l'intégration terminée.

La réponse de l'analyseur est linéaire entre typiquement 2 et 450  $\mu\text{g.m}^{-3}$  mais le gain du détecteur doit être modifié entre les plus faibles concentrations et les plus élevées. Avec notre prototype, la limite de quantification du formaldéhyde en phase gazeuse obtenue est de l'ordre de 0,1  $\mu\text{g.m}^{-3}$  avec un rapport signal/bruit de 10 pour un temps de prélèvement de 2 min. Dans ces conditions, la résolution temporelle résultante est de l'ordre de 6 min.

Ensuite, l'analyseur a été couplé à la source portable de formaldéhyde qui générerait une concentration de formaldéhyde égale à 32  $\mu\text{g.m}^{-3}$  sur la durée de l'expérience afin de tester les répétabilité et reproductibilité de la mesure. Il en ressort que la répétabilité et la reproductibilité de l'ensemble constitué du prototype automatique et de la source sont excellentes puisque les déviations relatives standard sont sensiblement inférieures à 5 % dans les deux cas.

L'abaissement du débit de prélèvement de 1300 à 300  $\text{mL. min}^{-1}$  a permis d'obtenir un rendement de piégeage du formaldéhyde proche de 100 % ce qui permet d'entrevoir la possibilité de s'affranchir à terme d'une source gazeuse extérieur de calibration, du moins sur le terrain car celle-ci nécessite d'être alimenté avec de l'air synthétique. Dès lors, une recalibration de la fluorescence à partir d'une solution liquide de formaldéhyde serait envisageable et faciliterait l'utilisation de l'analyseur sur le terrain. La source de formaldéhyde gazeuse calibrée resterait néanmoins très

---

<sup>5</sup> S. Le Calvé, W. Zheng, J.-L. Ponche, P. Bernhardt, Dispositif et procédé de détermination de la concentration d'un composé dans une phase aqueuse ou gazeuse, brevet français FR2946751, publié le 17 décembre 2010.

<sup>6</sup> S. Le Calvé, W. Zheng, J.-L. Ponche, P. Bernhardt, Device and method for determining the concentration of a compound in an aqueous or gaseous phase, french patent 20120149122, publié le 14 juin 2012.

précieuse pour la recalibration au laboratoire. Avec ce nouveau débit de prélèvement, la limite de quantification reste égale à  $0.1 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour un temps de prélèvement de 4 min, ce qui induit un pas de temps minimum de 8 min ramené pour raison de commodité à 10 minutes en pratique.

La comparaison avec les autres techniques d'analyse du formaldéhyde disponibles met en évidence les performances de notre analyseur, en termes de précision, répétabilité, reproductibilité et sensibilité.

### **Mise en application de notre analyseur de formaldéhyde sur des échantillons d'air ambiant**

Une fois les conditions analytiques optimisées, l'analyseur a été intercomparé avec celui commercialisé par Aerolaser que possède ICARE (Orléans). La comparaison met en exergue une excellente corrélation entre les mesures de nos deux prototypes et celle réalisée avec l'appareil Aerolaser ce qui valide de fait notre analyseur de formaldéhyde.

Par après, notre analyseur de formaldéhyde a été testé en air intérieur et extérieur et pour la mesure des concentrations ambiantes (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ). Il a également été couplé avec une cellule d'émission afin de mesurer le taux d'émission en formaldéhyde de certains matériaux ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ).

Notre analyseur de formaldéhyde a permis notamment d'identifier, en quelques heures, la source de formaldéhyde dans une école du Haut-Rhin (en partenariat avec l'ASPA) où des concentrations anormalement élevées en HCHO avaient été détectés depuis 8 ans (environ  $300 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). Outre la spatialisation de la concentration de formaldéhyde entre les différentes pièces de l'école, l'analyseur a permis une identification rapide de la source en mode "renifleur" qui a été confirmé par des mesures de taux d'émission des différents matériaux suspectés en couplant l'analyseur avec une cellule d'émission de type FLEC. Les mesures des concentrations ambiantes étaient cohérentes avec celles mesurées par la méthode de référence, à savoir des prélèvements actifs sur des cartouches de DNPH.

Pour valider le couplage de notre analyseur de formaldéhyde avec une cellule d'émission de type FLEC, des mesures ont été entreprises au laboratoire pour déterminer le taux d'émission de certains matériaux de construction en relation aux nouvelles réglementations sur l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement. La concentration de formaldéhyde était mesurée en sortie de FLEC toutes les 10 min à partir de notre analyseur ce qui nous permettait de déterminer le taux d'émission. Il en résulte que les courbes de décroissance du taux d'émission en fonction du temps sont exponentielles et tendent vers une valeur quasiment constante après 24 heures ce qui laisse supposer que les taux d'émission extrapolés à 3 et 28 jours seraient de fait en dessous de cette valeur. Dans le cas où cette valeur après 24 h satisferait d'ores et déjà aux valeurs limites fixées par la législation, une mesure de ce type pourrait être suffisante pour l'étiquetage et permettrait un gain de temps précieux. Encore une fois, les mesures des taux d'émissions avec des cartouches de DNPH réalisées en fin d'expérience quand les émissions sont stables, montrent un excellent accord avec nos résultats obtenus avec l'analyseur.

Une campagne en air extérieur, réalisée en région parisienne sur une période de 12 jours au cours desquels les concentrations de formaldéhyde n'ont pas dépassé  $7 \mu\text{g.m}^{-3}$ , a montré d'une part

que notre analyseur de formaldéhyde était capable de mesurer des variations très faibles de la concentration de formaldéhyde et d'autre part qu'il était capable de fonctionner en continu sur cette durée. Ces variations des concentrations de formaldéhyde étaient corrélées avec l'ozone qui est un polluant photochimique ainsi qu'avec les radicaux OH principaux oxydants atmosphériques. La corrélation avec de brefs pics de polluants primaires en début de matinée suggérait la présence d'une éphémère inversion de température, phénomène très fréquent. L'augmentation de la concentration de HCHO corrélée à celles de tous les autres polluants a été observée lorsque le vent est passé en régime de Nord-Est, le site de mesure étant directement impacté par les émissions primaires de Paris.

L'expérience acquise sur ces cas concrets montre qu'en pratique, de nombreux paramètres de notre analyseur de formaldéhyde permettent de s'adapter aux concentrations ambiantes, à savoir le gain du détecteur, le temps de prélèvement, le débit de prélèvement, etc. A faibles concentrations comme dans l'air extérieur (1 à 10  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), un volume d'air de 1,2 L prélevé à 300  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  est préconisé ce qui nous permet de réaliser confortablement une mesure toutes les 10 minutes. A l'inverse, à de fortes concentrations comme en milieu professionnel ou très pollué ( $> 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), le volume d'air prélevé peut être réduit à par exemple 400 mL (soit 200 mL/min pendant 2 min ou 100 mL/min pendant 4 min). Pour les concentrations intermédiaires, les conditions de prélèvement de l'air extérieur sont applicables ce qui induit de baisser légèrement le gain du détecteur (1 mesure toutes les 10 min) mais il est possible également de privilégier la résolution temporelle en réalisant une mesure toutes les 6 min avec un prélèvement de 300  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 2 minutes.

**En conclusion, la légèreté de notre analyseur de formaldéhyde, sa calibration aisée et son logiciel performant le rendent très pratique d'utilisation, même si à ce jour, il se destine à des "spécialistes". Les objectifs du projet ont été entièrement atteints en termes de sensibilité, de transportabilité et d'automatisation.**

## **6. BIBLIOGRAPHIE**

- Aero-Laser. (2010). "AL4021 : Formaldehyde in air and water monitor." from <http://www.aero-laser.de/>.
- Allou, L., L. El Maimouni and L. Le Calvé (2010). "Henry's Law Constant measurements for formaldehyde and benzaldehyde as a function of temperature and water composition." *Atmos. Environ.* doi:10.1016/j.atmosenv.2010.05.044.
- Casset, A., C. Marchand, A. Purohit, S. Le Calvé, C. Donnay, C. B. Uring-Lambert, M. P. Chenard, M. C. Kopferschmitt-Kubler, P. Meyer, G. Pauli and d. Blay (2006). "Inhaled formaldehyde exposure: effect on bronchial response to mite allergen in sensitized asthma patients." *Allergy* **61**: 1344-1350.
- de Andrade, J. B., M. S. Bispo, M. V. Reboucas, M. L. M. S. Calvaho and H. L. C. Pinheiro (1996). "spectrofluorimetric determination of formaldehyde in liquid samples." *Am. Lab.* **28**: 56.
- Dumontet, M. (2005). "Problems of the metrological control of the automatic instruments of analyses." *Spectra Biologie* **147**: 35-39.

- Hak, C., I. Pundt, S. Trick, C. Kern, U. Platt, J. Dommen, C. Ordóñez, A. S. H. Prévôt, W. Junkermann, C. Astorga-Lloréns, B. R. Larsen, J. Mellqvist, A. Strandberg, Y. Yu, B. Galle, J. Kleffmann, J. C. Lörzer, G. O. Braathen and R. Volkamer (2005). "Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air." *Atmos. Chem. Phys.* **5**: 2881-2900.
- Hanoune, B., L. Allou, C. Marchand and S. Le Calvé (2006). "Formaldehyde measurements in libraries: Comparison between infrared diode laser spectroscopy and a DNPH-derivatization method." *Atmos. Environ.* **40**: 5768-5775.
- Huang, P. H. and R. Kacker (2003). "Repeatability and Reproducibility Standard Deviations in the Measurement of Trace Moisture Generated Using Permeation Tubes." *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **108**: 235-240.
- Junkermann, W. and J. M. Burger (2006). "A new portable instrument for continuous measurement of formaldehyde in ambient air." *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* **23**: 38-23.
- Kawamura, K., K. Kerman, M. Fujihara, N. Nagatani, T. Hashiba and E. Tamiya (2005). "Development of a novel hand-held formaldehyde gas sensor for the rapid detection of sick building syndrome." *Sensors and Actuators B* **105**: 495-501.
- Li, J., P. K. Dasgupta, Z. Genfa and M. A. Hutterli (2001). "Measurement of Atmospheric Formaldehyde with a Diffusion Scrubber and Light emitting Diode-Liquid Core Waveguide based Fluorometry." *Field Analytical Chemistry and Technology* **5**: 2-11.
- Li, J., P. K. Dasgupta and W. Luke (2005). "Measurement of gaseous and aqueous trace formaldehyde: Revisiting the pentanedione reaction and field applications." *Analytica Chimica Acta* **531**: 51-68.
- Marchand, C., B. Bulliot, S. Le Calvé and P. Mirabel (2006). "Aldehyde Measurements in indoor environment in Strasbourg (France)." *Atmos. Environ.* **40**: 1336-1345.
- Marchand, C., S. Le Calvé, P. Mirabel, N. Glasser, A. Casset, N. Schneider and F. de Blay (soumis). "Impact of indoor formaldehyde levels : cross sectional study by asthmatics and controls in Strasbourg (East of France)." *Indoor air*.
- Marchand, C., S. Le Calvé, P. Mirabel, G. N., A. Casset, N. Schneider and d. B. F. (2008). "Indoor aldehydes concentrations and determinants in 162 homes in Strasbourg (France)." *Atmos. Environ.* **42**: 505-516.
- Sakai, T., S.-I. Tanaka, N. Teshima, S. Yasuda and N. Ura (2002). "Fluorimetric flow injection analysis of trace amount of formaldehyde in environmental atmosphere with 5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione." *Talanta* **58**: 1271-1278.
- Sander, R. (1999). "Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry." *Version 3*, <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>.
- Sassine, M. (2009). Développement d'un analyseur de d'formaldéhyde et d'aldéhydestotaux : Applications à la chimie atmosphérique. Lyon, Université Claude Bernard - Lyon 1.
- Suzuki, Y., N. Nakano and K. Suzuki (2003). "Portable Sick House Syndrome Gas Monitoring System Based on Novel Colorimetric Reagents for the Highly Selective and Sensitive Detection of Formaldehyde." *Environ. Sci. Technol.* **37**: 5695-5700.
- Toda, K., K.-I. Yoshioka, K. Mori and S. Hirata (2005). "Portable system for near-real time measurement of gaseous formaldehyde by means of parallel scrubber stopped-flow absorptiometry." *Analytica Chimica Acta* **531**: 41-49.
- Toda, K., K.-I. Yoshioka and K. H. Mori (2005). "Portable system for near-real time measurement of gaseous formaldehyde by means of parallel scrubber stopped-flow absorptiometry." *Analytica Chimica Acta* **531**: 41-49.
- Wisthaler, A., E. C. Apel, J. Bossmeyer, A. Hansel, W. Junkermann, R. Koppmann, R. Meier, K. Müller, S. J. Solomon, R. Steinbrecher, R. Tillmann and T. Brauers (2008). "Technical Note:

Intercomparison of formaldehyde measurements at the atmosphere simulation chamber SAPHIR." *Atmos. Chem. Phys.* **8**: 2189–2200.

Zheng, W. (2010). Développement d'un analyseur rapide et transportable du formaldéhyde dans l'air, Université de Strasbourg.

## **7. VALORISATION**

La publication de brevets en parallèle n'a pas permis une valorisation "classique" de ce travail de recherche, en particulier par des publications dans des revues scientifiques. Néanmoins, ces travaux ont fait l'objet de nombreuses présentations orales ou affichées, de plusieurs parutions dans les médias (ARTE, Alsace TV, Dernières Nouvelles d'Alsace). Ils ont également été récompensés par l'obtention de deux distinctions : le concours Emergence 2011 et le prix région Alsace 2011. Par ailleurs, une publication est en cours de rédaction sur les résultats de la campagne en air extérieur menée à Palaiseau.

### **7.1. PUBLICATIONS, BREVETS**

- S. Le Calvé, W. Zheng, J.-L. Ponche, P. Bernhardt, Dispositif et procédé de détermination de la concentration d'un composé dans une phase aqueuse ou gazeuse, brevet français FR2946751, publié le 17 décembre **2010**.
- S. Le Calvé, W. Zheng, J.-L. Ponche, P. Bernhardt, Device and method for determining the concentration of a compound in an aqueous or gaseous phase, french patent 20120149122, publié le 14 juin **2012**.

### **7.2. COMMUNICATIONS ORALES OU AFFICHEES**

- S. Le Calvé, W. Zheng, J.-L. Ponche, P. Bernhardt, M. Emo, M. Brogat, W. Mellouki, V. Daële, *Analyseur du formaldéhyde dans l'air - Réalisation d'un prototype transportable automatisé et piloté*, PRIMEQUAL 2, Paris, 19-20 Mai **2010** (présentation orale).
- W. Zheng, M. Brogat, M. Emo, P. Bernhardt, S. Le Calvé, *Développement d'un analyseur de formaldéhyde, Réunion de cinétique et photochimie*, Wimereux, 9-10 Juin **2010** (présentation orale).
- S. Le Calvé, W. Zheng, J.-L. Ponche, P. Bernhardt, M. Emo, M. Brogat, *Développement d'un analyseur automatique du formaldéhyde dans l'air : application au diagnostic dans l'air intérieur, Pôle fibres, Techno-dating, « Matériaux : Quel impact sur notre santé ? Quelles solutions ? »* Strasbourg, Octobre **2010** (présentation orale).
- S. Le Calvé, N. Blond, *Qualité de l'air et pollution atmosphérique*, Institut de Recherche sur l'Environnement du Rhin Supérieur, Karlsruhe, 19 novembre **2010** (présentation orale).



- W. Zheng, M. Emo, M. Brogat, P. Bernhardt, J.-L. Ponche, S. Le Calvé, *Development of a rapid and portable analyzer of gaseous formaldehyde*, 2nd Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, Orléans, 6-9 décembre **2010** (présentation orale).
- S. Le Calvé, M. Guglielmino, P. Bernhardt, S. Englaro, *Développement d'un analyseur de formaldéhyde: validation au laboratoire et applications*, Séminaire à l'INRS, Nancy, 15 mars **2012** (présentation orale).
- S. Le Calvé, M. Guglielmino, P. Bernhardt, S. Englaro, *Développement d'un analyseur de formaldéhyde: validation au laboratoire et applications sur le terrain*, Séminaire avec EXERA, Paris, 5 juin **2012** (présentation orale).
- S. Le Calvé, M. Guglielmino, P. Bernhardt, S. Englaro, *Développement d'un analyseur de formaldéhyde: validation au laboratoire et applications sur le terrain*, Séminaire au CETIM-CERMAT, Mulhouse, 25 juin **2012** (présentation orale).
- M. Guglielmino, A. Allouch, P. Bernhardt, C. A. Serra, S. Le Calvé, *Development of a Formaldehyde Microanalyzer Devoted for Air Measurements*, GDR Microfluidique, Agay (France), 15-22 Septembre **2012** (présentation affichée).
- M. Guglielmino, A. Allouch, P. Bernhardt, C. A. Serra, S. Le Calvé, *Development of a Formaldehyde Microanalyzer Devoted for Air Measurements*, Symposium Environmental Sensors, Anglet (France), 23-28 Septembre **2012** (présentation affichée).

### **7.3. THESES, RAPPORTS DE STAGE**

- M. Emo, *Développement, optimisation et validation d'une méthode analytique permettant de doser le formaldéhyde dans l'air*, Stage de Master Sciences Analytiques, Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, Université de Strasbourg, septembre 2009.
- S. Becker, *Miniaturisation et optimisation d'un analyseur portable automatique de formaldéhyde dans l'air*. Stage d'IUT de mesures physiques, Strasbourg, juin 2010.
- M. Brogat, *Développement d'un analyseur rapide et transportable du formaldéhyde dans l'air*, Stage de Master Sciences Analytiques, Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, Université de Strasbourg, septembre 2010.
- W. Zheng, *Développement d'un analyseur rapide et transportable du formaldéhyde dans l'air*, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 21 octobre 2010.
- M. Cloud, *Conception et réalisation d'une cellule d'émission standardisée et couplage avec un analyseur de formaldéhyde : applications aux émissions de matériaux*. Stage d'IUT de mesures physiques, Strasbourg, juin 2011.
- M. Guglielmino, *Mesures de formaldéhyde en air intérieur et extérieur*, Stage de Master Sciences Analytiques, Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, Université de Strasbourg, septembre 2011.

#### **7.4. VALORISATIONS DANS LES MEDIAS**

- S. Le Calvé, "l'Alsace se donne de l'air" (1<sup>ère</sup> page de l'édition de Strasbourg), "L'alsace / Plusieurs projets prometteurs en Alsace : "Des avancées dans l'air du temps", Dernières Nouvelles d'Alsace, édition du 7 juin **2012**.
- S. Le Calvé, *Pollution de l'air intérieur : sources de formaldéhyde, impacts sanitaires et présentation d'un nouvel analyseur pour le mesurer*, Alsace 20 (TV), reportage de 8 min environ dans l'émission "LAB 20", émission du 25 juin **2012**.
- S. Le Calvé et al., *Pollution de l'air intérieur : sources, étiquetages des matériaux, etc.*, ARTE (TV), reportage de 2 min environ dans l'émission "Xenius : l'air de nos maisons", émission du 2 août **2012**.

#### **7.5. PRIX ET RÉCOMPENSES**

**Lauréat du 13ème (2011) Concours National d'Aide à la Création d'Entreprises et Technologies Innovantes** dans la catégorie "Émergence" pour le projet IN'AIR SOLUTIONS qui porte sur : *"Développement et fabrication d'instruments permettant la mesure de polluants de l'air intérieur"*.  
Porteur de projet : S. Le Calvé.

**Prix "Région Alsace 2011"** de 20 000 Euros pour soutenir le projet IN'AIR SOLUTIONS. Porteur de projet : S. Le Calvé.

**Lauréat du 15ème (2013) Concours National d'Aide à la Création d'Entreprises et Technologies Innovantes** dans la catégorie "Création développement" pour le projet IN'AIR SOLUTIONS qui porte sur : *"Développement et fabrication d'instruments permettant la mesure de polluants de l'air intérieur"*. Porteur de projet : S. Englaro.

#### **7.6. TRANSFERT DE TECHNOLOGIE : VERS LA CREATION DE LA START'UP IN'AIR SOLUTIONS**

Ce développement technologique a été valorisé par un brevet déposé par le CNRS en France puis étendu à l'international. Il a également mené à la création de la start-up "IN'AIR SOLUTIONS" (en cours) qui a reçu 3 prix distinctifs (voir liste ci-dessus). In'Air Solutions développera, intégrera et commercialisera des microanalyseurs de polluants d'intérêt pour la qualité de l'air intérieur et notamment un microanalyseur de formaldéhyde.

#### **7.7. DEVELOPPEMENT D'UN MICROANALYSEUR DE FORMALDEHYDE**

Forte de son expérience acquise dans ce projet, l'équipe de physico-chimie de l'atmosphère a récemment développé un nouveau microanalyseur de formaldéhyde dont l'autonomie en réactif et

la portabilité sont accrues. Le système de piégeage est novateur et permet de s'affranchir des problèmes liés aux conditions environnementales (Température et Humidité Relative). Ces travaux font l'objet actuellement d'un dépôt de brevet par le CNRS.