



MÉTHODES DE MESURE DU FORMALDÉHYDE DANS L'ATMOSPHÈRE

RÉSUMÉ

La quantification du formaldéhyde dans l'air peut s'effectuer par tout un ensemble de techniques différentes, chacune étant adaptée à une problématique particulière. Cet article vise à donner un panorama des principales techniques utilisées, avec leur potentiel et leurs limitations, ainsi que leur champ d'application privilégié. En parallèle avec les méthodes classiques, souvent lourdes à mettre en œuvre, et ne permettant pas l'accès aux variations rapides de concentration dans l'air, nous insisterons sur les développements récents très prometteurs dans le domaine des capteurs chimiques.

INTRODUCTION

Le formaldéhyde, polluant ubiquiste et cancérigène, est présent à la fois dans l'air extérieur et l'air intérieur. La quantification de sa teneur dans l'atmosphère est loin d'être aussi facile que celles d'autres polluants. En effet, les concentrations rencontrées sont faibles, dans une gamme allant du sub-ppb jusqu'à la dizaine de ppm. De plus sa réactivité chimique est grande, ce qui peut induire une évolution rapide de sa teneur au cours du temps. Le choix d'une méthode de mesure du formaldéhyde dépend donc de l'application visée. En effet, prenons l'exemple de l'exposition humaine : s'il s'agit d'une exposition moyennée sur une journée, une technique de prélèvement sur une longue durée couplée à une analyse en différé est tout à fait envisageable. S'il s'agit au

contraire d'une exposition de courte durée à des pics de pollution, une technique à temps de réponse rapide est alors nécessaire.

Pour diverses applications telles que la surveillance de la qualité de l'air, la surveillance de l'exposition des travailleurs, la mesure de l'émission de divers matériaux de construction (bois, mousses d'isolation, résines), de nombreuses méthodes de mesure ont été développées dont certaines sont déjà couramment utilisées. Le but de cet article est de donner un panorama des principales techniques existantes pour la mesure du formaldéhyde gazeux avec le souci d'analyser le potentiel, les limitations et le champ d'application de chaque méthode. Loin de faire une liste exhaustive, nous nous limiterons ici aux techniques de mesure ponctuelle (non intégrée spatialement) déjà éprouvées ou issues des nouvelles technologies des laboratoires de recherche. Nous développerons quelques exemples représentatifs de ces méthodes, en insistant sur les plus efficaces ou les plus prometteuses, notamment pour les capteurs chimiques.

I - LA TECHNIQUE DE RÉFÉRENCE : PIÉGEAGE SUR CARTOUCHE ET ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DIFFÉRÉE

La technique de référence pour la quantification du formaldéhyde dans l'air, préconisée par de nombreux organismes de surveillance de la qua-

¹ Laboratoire Francis Perrin, URA CNRS/CEA 2453 - Bâtiment 522, CEA-Saclay 91191 Gif Sur Yvette, France - Thu-Hoa.Tran-Thi@cea.fr

² Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, UMR CNRS/USTL 8522 - Bâtiment C11, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France - Fax +33 3 20 43 69 77 - benjamin.hanoune@univ-lille1.fr

lité de l'air ou de normalisation (EPA, 1999), consiste à effectuer un prélèvement à débit constant d'un volume connu d'air ambiant sur une cartouche de silice imprégnée de Dinitro-phénylhydrazine (DNPH). La valeur du débit dans la gamme de 0,1 - 2 L/min ainsi que la durée de prélèvement doivent être adaptées à la gamme de teneurs du polluant (ppb ou ppm). Les hydrazones, produits de réaction des composés carbonylés avec la DNPH, présentent tous une absorbance dans l'UV centrée autour de 360 nm, il est donc nécessaire de les séparer. A cet effet, la cartouche est éluée avec un solvant, l'acétonitrile et les hydrazones sont séparées à l'aide d'un chromatographe liquide à haute performance (HPLC). L'identification des divers produits, dont celui formé avec le formaldéhyde, repose sur la comparaison des temps de rétention. La quantification se fait par la surface ou la hauteur du pic d'absorbance à 360 nm de chaque signal, à partir de courbes d'étalonnage réalisées au préalable. Les cartouches de prélèvement disponibles commercialement, sont simples d'utilisation, et couramment utilisées avec des prélèvements actifs ou passifs. Une reproductibilité acceptable des résultats est assurée (~ ppb) avec un faible bruit de fond du formaldéhyde (0,5 ppb).

Les avantages de cette méthode sont nombreux. L'utilisation de la DNPH permet le piégeage de tous les aldéhydes et cétones qui peuvent être identifiés dans la phase d'analyse. Les cartouches ont un coût relativement faible et la dépense principale reste liée à l'analyse. Le protocole de prélèvement est simple et peut être appliqué par du personnel après une rapide formation. Pour ces raisons, elle reste actuellement la méthode privilégiée dans les campagnes de mesure du formaldéhyde pour la qualité de l'air et l'exposition individuelle. Cependant, la limite de détection pour le formaldéhyde est d'environ 0,5 ppbv, valeur correspondant à la teneur initiale de ce polluant dans les cartouches imprégnées de DNPH. Des interférences ont été observées avec d'autres composants de l'air ambiant, notamment avec l'ozone, les oxydes d'azote et l'eau. Par ailleurs, il ne faut pas oublier que les teneurs mesurées correspondent à des valeurs moyennées sur la durée d'un échantillonnage, qui peut varier d'une demi-heure à quelques heures, voire une semaine pour des prélèvements passifs.

Une méthode alternative à l'analyse des cartouches par chromatographie liquide à haute performance est l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Les différents composés sont séparés directement en phase gazeuse, lors du passage dans une colonne adaptée et analysés avec un détecteur à ionisation de flamme, éventuellement couplé à un spectromètre de masse, ou avec un détecteur thermoionique. Comme pour la chromatographie en phase liquide, les composés sont identifiés par leur temps de rétention et quantifiés avec un étalonnage préalable du système. Les performances obtenues sont de l'ordre du ppb, voire sub-ppb lors de l'utilisation d'un pré-concentrateur. Cette

technique permet donc la mesure de mélanges complexes de polluants. Elle reste cependant difficile à mettre en œuvre surtout pour le prélèvement du gaz à analyser et notamment du formaldéhyde. Dans ce dernier cas, l'ajout d'un méthaneuseur qui transforme les aldéhydes en méthane, s'avère nécessaire et permet la mesure du formaldéhyde en air sec. L'humidité de l'atmosphère demeure un problème non résolu pour l'échantillonnage du formaldéhyde qui est très hygroscopique.

II - LA SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE HAUTE RÉOLUTION

Les méthodes de détection optique offrent des temps de réponse courts, et sont adaptées au suivi de variations temporelles et de pics de pollution. Dans ce domaine, les absorbances spécifiques et intenses du formaldéhyde dans l'IR moyen ont été exploitées, pour obtenir une bonne sélectivité du détecteur. Les sources lumineuses utilisées sont des diodes laser à sel de plomb accordables ou plus récemment des lasers à cascade quantique. Le formaldéhyde peut alors être quantifié même en faibles concentrations, par prélèvement en continu dans une cellule d'absorption multipassage à basse pression, ou bien directement en atmosphère libre. La calibration de ces instruments est réalisée à partir des paramètres spectroscopiques déterminés en laboratoire avec des étalons gazeux de formaldéhyde générés par perméation. C'est la seule technique qui puisse garantir l'absence d'interférence chimique avec d'autres espèces, et qui sert de référence pour la quantification du formaldéhyde, en particulier pour l'étude de l'exposition des personnes pendant de brèves périodes.

Avec le spectromètre à diodes laser accordables décrit par Mackay et al. (1990), il est déjà possible de quantifier le formaldéhyde avec une limite de détection de 0,15 ppbv en 3 minutes. Les performances obtenues avec le spectromètre à laser à cascades quantiques utilisé par Herndon et al. (2007) montrent un seuil de 0,3 ppb et un temps de réponse d'une minute. Même si plusieurs instruments de ce type sont disponibles commercialement, un refroidissement du détecteur à l'azote liquide est nécessaire ainsi qu'une expertise spectroscopique. Ces instruments ne sont donc pas utilisables en routine.

Des variantes de la technique existent, notamment dans le mode de prélèvement qui permet d'étendre son champ d'application. En particulier, un spectromètre infrarouge à diodes laser accordables et un protocole opératoire spécifique ont été décrits par Hanoune et al. (2005). La méthode consiste à prélever un échantillon d'air ambiant dans un sac en Tedlar de 10 L qui est ensuite analysé en laboratoire. Il a été montré que l'échantillon prélevé dans le sac Tedlar évolue avec le temps, mais qu'il est possible de modéliser la cinétique d'adsorption du formaldéhyde pour remonter à sa concentration initiale si l'analyse est effectuée quelques heures après le prélèvement.

Enfin, la quantification du formaldéhyde, par son absorbance vibrationnelle dans l'infrarouge (vibration du C=O), a également été proposée par spectrométrie infrarouge à transformation de Fourier. Ces appareils sont cependant rarement utilisés pour des mesures sur site et ne sont pas spécifiques au formaldéhyde.

III - AUTRES TECHNIQUES PHYSICOCHEMISTIQUES

Des instruments photoacoustiques sont également disponibles dans le commerce pour quantifier le formaldéhyde (Par exemple chez Lumasense Technologies, Site web L.T.). L'air ambiant est injecté dans une chambre de mesure où il est exposé à un rayonnement infrarouge adéquat. Les variations de pression et de température induites sont détectées par des microphones. La réponse acoustique est proportionnelle à la concentration du polluant. Le seuil de détection est de l'ordre de la dizaine de ppb. Leur utilisation a mis en exergue des risques élevés d'interférence avec d'autres composés et leur fiabilité a été remise en cause. Néanmoins, cette technique reste intéressante du fait de sa simplicité d'utilisation, de son faible coût, et de la portabilité des instruments.

De manière plus spécifique, le formaldéhyde peut être quantifié avec un spectromètre de masse à transfert de proton (PTR-MS). Dans cette variante de la spectrométrie de masse, une cellule électrochimique permet, par décharge électrique, de générer des protons sous forme H_3O^+ avec une haute pureté. Ces protons sont envoyés dans une chambre de mélange avec les gaz à analyser. Les molécules ayant une meilleure affinité que l'eau avec H_3O^+ sont alors protonées. On obtient ainsi une ionisation « chimique » d'une grande efficacité. La détection et la caractérisation sont ensuite réalisées par spectrométrie de masse classique. L'appareil, très sensible, peut détecter des traces de molécules jusque 5 ppt³ pour l'acétaldéhyde, l'acétone, des alcools ou des composés aromatiques. Cependant, l'affinité du formaldéhyde pour les protons est proche de celle de l'eau, et l'appareil, très performant en air sec, montre des interférences avec l'humidité ambiante (Herschkovitz, 2000). Ainsi, le prix relativement élevé de cet appareil se justifie surtout par la possibilité de détecter simultanément plusieurs dizaines de composés gazeux. Les capacités de cet appareil imposant (140 kg) le placent comme un outil performant de laboratoire et de station mobile d'analyse. Il permet la mesure fiable de nombreux polluants, à l'exception du formaldéhyde en faible concentration (ppb).

IV - CAPTEURS CHIMIQUES

Certaines méthodes que nous venons de décrire (CPG, FTIR, PTR-MS) permettent la mesure de faibles concentrations de formaldéhyde mais leur utilisation reste lourde. Elles sont peu adaptées à une utilisation systématique dans le cadre du contrôle

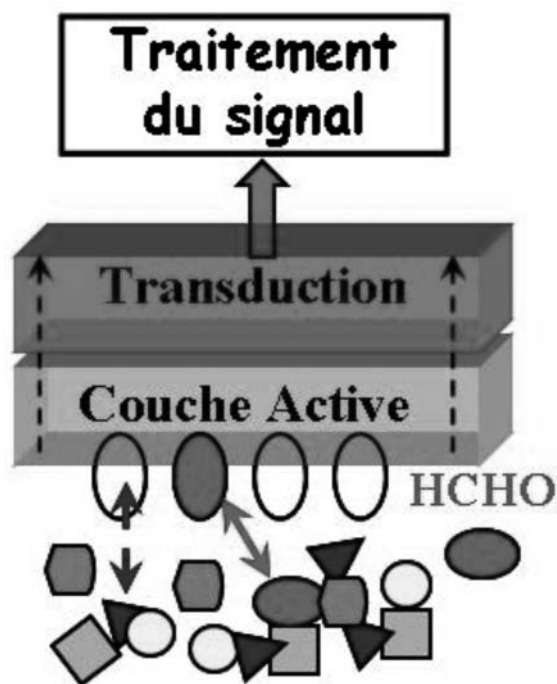


Figure 1. Principe des Capteurs Chimiques.
Nature de la couche active (Sol/Liq...)
Transductions
(Optique/Électrique/Acoustique...)

de la qualité de l'air. Quant aux cartouches de DNPH, leur utilisation en modes passif et actif est beaucoup plus simple mais reste limitée aux « campagnes de mesures » car l'analyse en différé ne permet ni un suivi en temps réel, ni la détection de pics de pollution sur des temps courts.

Une alternative prometteuse consiste en l'utilisation de capteurs chimiques ou biochimiques. Ces derniers font l'objet de nombreux travaux de développement, en vue de l'intégration, la miniaturisation, et l'automatisation des systèmes. Tous les capteurs chimiques reposent sur un même concept (figure 1). Les molécules gazeuses à analyser sont piégées sélectivement, par adsorption ou par une réaction chimique en solution ou dans une couche active. Un signal direct, ou indirect après réaction, est ensuite collecté selon un mode de transduction adapté : optique, électrique, piézoélectrique, etc... La sélectivité et la sensibilité du capteur dépendent fortement du choix de la couche active et du mode de transduction. Une liste exhaustive de tous les capteurs chimiques de la littérature serait difficile à établir tant le domaine est vaste. Nous avons donc choisi de présenter quelques exemples parmi les capteurs les plus performants en termes de sensibilité, de sélectivité et de rapidité.

De nombreux capteurs utilisent des méthodes de dosage colorimétriques du formaldéhyde en solution. Des molécules organiques réagissent sélectivement avec le polluant en exhibant un changement de couleur lors de la réaction. La plus connue est la réaction de Hantzsch, initialement décrite par Nash (1953) qui a montré l'existence d'une réaction spécifique entre une β -dicétone et l'acétate d'ammonium donnant lieu à la formation d'un produit fluorescent, le 3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine (DDL). Plus

³ ppt : partie par trillion (10^{-12})

récemment, d'autres travaux ont porté sur des réactifs similaires. Le Fluoral-P (4-amino-3-pentèn-2-one) adsorbé sur une cartouche de silice (Pinheiro, 2004), ou ses dérivés phénylés KD-XA01 et KD-XA02 absorbés par un papier de cellulose (Suzuki et al., 2003) produisent avec le formaldéhyde un dérivé de la lutidine, fluorescent également. La quantification du formaldéhyde est réalisée en mesurant le changement de couleur par réflectance du support à 420 nm, ou directement par mesure de la fluorescence de la DDL ou ses dérivés phénylés à 510 nm. D'autres méthodes analogues utilisent le 4-amino hydrazine-5-mercapto-1,2,4-triazole (AHMT) déposé sur un support en verre avec une quantification par réflectance (Kawamura 2005). Certaines utilisent également la 1-hydrazinophthalazine en milieu acide, dont le produit de réaction avec le formaldéhyde, appelé « Tri-P », est détecté par fluorescence à 390 nm (Helaleh, 2000).

Ces méthodes permettent de quantifier en quelques minutes, sur des supports à usage unique, des concentrations de quelques ppb à quelques centaines de ppb avec un seuil de 5 ppb pour Helaleh et de 2 ppb pour Pinheiro, après 30 à 50 minutes d'exposition. La sensibilité de la méthode augmente sensiblement avec une détection fluorimétrique.

Plus récemment, deux nouvelles méthodes utilisent la réaction du Fluoral-P et la mesure de fluorescence de la DDL, dans des systèmes miniaturisés et intégrés (Eom, 2008 ; Paolacci, 2007). L'équipe d'Eom et al. utilise un système intégré avec un piégeage des polluants en solution. Des teneurs de formaldéhyde en air intérieur ou extérieur, dans la gamme de 0,1 à 50 ppb, ont pu être mesurées en 10 minutes. Des performances similaires ont été obtenues avec la deuxième méthode, basée sur l'utilisation de matériaux éponge dopés de Fluoral-P. Celle-ci est en développement dans l'équipe de Tran-Thi au laboratoire Francis Perrin du CEA-Saclay (voir encart).

Une version intégrée et commercialisée de la méthode de dosage colorimétrique en solution de Hantzsch est le AI-4021 de la société Aerolaser. Cet instrument intègre les étapes de dissolution du formaldéhyde gazeux, de réaction de ce dernier avec le milieu réactif et de détection automatisée de la fluorescence du DDL. Le prix reste élevé pour la mesure d'un polluant unique, mais les performances de l'appareil sont particulièrement bonnes en air sec (Herschkovitz 2000, Junkermann 2006, Wisthaler 2008), avec une sensibilité annoncée meilleure que 100 ppt à une fréquence de mesure de 1 minute. Cependant, la préparation des solutions, le réglage, et la maintenance de l'appareil en font également un capteur destiné avant tout aux laboratoires d'analyse.

V - CAPTEURS BIOCHIMIQUES

De nombreuses réactions biochimiques spécifiques du formaldéhyde font intervenir des enzymes. Ces techniques reposent sur un piégeage préalable en solution acide du gaz à analyser.

L'utilisation d'enzymes reste cependant onéreuse et délicate. Le développement de ces techniques est généralement moins avancé que celui des capteurs chimiques. Quelques exemples récents sont ici donnés.

Korpan et al. ont utilisé une alcool-oxydase (AOX) qui oxyde sélectivement le formaldéhyde en acide formique, faisant ainsi varier le pH du milieu (Korpan & al., 2000). La détection est basée sur une mesure de variation de pH à l'aide d'un transistor à effet de champ sensible au pH. La sensibilité atteinte est de 150 mg/L en solution, ce qui correspond à 1 ppm dans la phase gazeuse, avec un temps de réponse de l'ordre de la minute.

Lazrus & al. (Lazrus 1988) ont utilisé une formaldéhyde déshydrogénase (FDH). Cette enzyme couplée à la nicotinamide adénine dinucléotide (NAD⁺), oxyde le formaldéhyde en acide formique et produit une molécule fluorescente, le NADH. Ce dernier est alors mesuré par fluorimétrie. La réponse est linéaire en fonction de la concentration de formaldéhyde gazeux, de 0,1 à 160 ppb, avec une précision de 2 % jusqu'à 20 ppb et un temps de réponse inférieur à 2 minutes.

Herschkovitz & al. ont amélioré cette méthode en utilisant simultanément FDH et NAD⁺ en solution (Herschkovitz, 2000). Une électrode modifiée permet de mesurer électrochimiquement la concentration de NADH. La sensibilité atteinte, de 30 µg/L en solution, équivaut à 0,2 ppb dans la phase gazeuse correspondante.

VI - QUELQUES APPAREILS COMMERCIAUX POUR LA GAMME DE TENEURS DU PPM

On observe aujourd'hui une demande de plus en plus forte d'appareils simples, à coût réduit, pour la surveillance de l'exposition des travailleurs et pour la mesure de l'émission des matériaux de construction. De nouveaux appareils portables de petite taille apparaissent donc régulièrement sur le marché. Loin d'en faire une liste exhaustive, le lecteur pourra noter les appareils vendus par « RKI Instruments » et « Equipements Scientifiques » (Sites web E.S. et R.K.I.). Ces appareils entièrement intégrés et autonomes tiennent dans une main. Ils pèsent moins de 700 g, et les performances annoncées sont une précision de 10 % autour de 1-2 ppm et un temps de réponse dépendant de la concentration du polluant. L'appareil de RKI Instruments réalise une mesure colorimétrique en 3 minutes et détecte 10 ppb en 30 minutes. Celui d'Equipements Scientifiques est un capteur électrochimique pouvant mesurer 10 ppm en 10 secondes et 50 ppb en 3 minutes.

Enfin un troisième appareil à détection électrochimique est vendu par la compagnie « Interscan Corporation ». Après dissolution des polluants dans le milieu diffusif, et adsorption sur une électrode, les composés sont consommés par oxydoréduction au potentiel adéquat, selon le composé ciblé. Un courant est alors observé et le

courant limite de diffusion est directement relié au coefficient de diffusion et à la concentration du polluant. Cet appareil compact d'environ 4 kg, possède plusieurs gammes de sensibilité : de 1 à 2 000 ppb jusque 1 à 2 000 ppm, avec des temps de réponse de l'ordre de la minute. L'appareil est actuellement soumis à différents tests de performance dont les résultats sont disponibles sur le site Web Ashtead (Chiappini 2009, Site Web Ashtead).

CONCLUSION

Le détecteur idéal et universel de formaldéhyde gazeux n'existe pas. Toutes les techniques que nous venons de décrire présentent chacune des avantages et des inconvénients. Le coût des appareils est très variable, leurs performances aussi, en termes de plage et de limite de détection, d'interférences avec les autres polluants de l'air, de précision, de temps de réponse, de maintenance, de facilité de mise en place et d'utilisation. La plupart ont fait l'objet de campagnes de validation et d'intercomparaison pour l'évaluation de leurs performances. On peut se référer en particulier pour la gamme de concentration sub-ppb à 100 ppb à l'article de Hak et al. (2005) et à la bibliographie qui y est donnée, ainsi qu'à l'article de Wisthaler et al. (2008). Dans l'ensemble, et à condition de faire attention aux interférences lors de l'utilisation de cartouches de prélèvement ou d'un système de calibration in-situ, tous les résultats obtenus pour ces différentes techniques sont en bonne concordance. Dans la gamme de concentration sub ppm à 2,5 ppm, Roberge et Gravel (2005) ont comparé plusieurs appareils commerciaux et ont montré l'adéquation des 4 instruments mobiles à lecture directe (photoacoustique, spectroscopique, colorimétrique, et électrochimique) pour l'évaluation de l'exposition des personnes au formaldéhyde, tout en insistant également sur les risques d'interférence.

Le choix de la méthode à utiliser pour quantifier le formaldéhyde dans l'air reste donc fortement lié au cahier des charges de l'application ciblée : fréquence, gamme et précision des mesures, caractéristique de l'environnement sondé, coût d'acquisition et de maintenance.

BIBLIOGRAPHIE

Chiappini L. & al. (2009): Multi-tool formaldehyde measurements in simulated and real atmosphere for indoor air monitoring, 7th international conference on Air Quality - *Science & Application* (Submitted)

Eom, I.Y., Li, Q., Li, J. & Dasgupta, P.K. (2008), Robust hybrid analyzer for formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, p. 1221-1226

Environmental Protection Agency (EPA) (1999) : Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Second edition. Compendium method TO-11A. Determination of formaldehyde in ambient air

using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC) [Active sampling methodology]

Hak, C., I. Pundt, S. Trick, C. Kern, U. Platt, J. Dommen, C. Ordóñez, A.S.H. Prévôt, W. Junkermann, C. Astorga-Llorens, B.R. Larsen, J. Mellqvist, A. Strandberg, Y. Yu, B. Galle, J. Kleffmann, J.C. Lörzer, G.O. Braathen & R. Volkamer (2005): Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air, *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 5., p. 2881-2900

Hanoune B., T. LeBris & B. Lemoine (2005) : Mesure de formaldéhyde dans l'air ambiant par spectroscopie par diodes laser accordables, *Air Pur*, vol. 69, p. 5-9

Helaleh M., et al. (2000): A new fluorimetric method for the determination of formaldehyde in air based on the liquid droplet sampling technique. *The Analyst*, vol. 126, p. 104-108

Herndon, S.C., M.S. Zahniser, D.D. Nelson, Jr., J. Shorter, J.B. McManus, R. Jimenez, C. Warneke & J.A. de Gouw (2007): Airborne measurements of HCHO and HCOOH during the New England Air Quality Study 2004 using a pulsed quantum cascade laser spectrometer, *J. Geophys. Res.*, vol. 112, D10S03, doi:10.1029/2006JD007600

Herschkovitz Y., Eshkenazi I., Campbell C.E. & Rishpon J. (2000): An electrochemical biosensor for formaldehyde, *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 491, no12, p. 182-187

Junkermann, W. & Burger, J. M. (2006): A new portable instrument for continuous measurement of formaldehyde in ambient air, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, vol. 23, p. 38-45.

Kawamura, K. et al., (2005): Development of a novel hand-held formaldehyde gas sensor for the rapid detection of sick building syndrome, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 105, p. 495-501

Korpan Y.I., Gonchar M.V., Sibirny A.A., Mantelet C., El'skaya A.V., Gibson T.D. & Soldatkin A.P. (2000): Development of highly selective and stable potentiometric sensors for formaldehyde determination, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 15, p. 77-83

Lazrus, A., Fong, K., & Lind, J., (1988): Automated fluorometric determination of formaldehyde in air, *Anal. Chem.*, vol. 60, p. 1074-1078

Mackay, G.I., L.K. Mayne & H.I. Schiff (1990): Measurements of H₂O₂ and HCHO by tunable diode laser absorption spectroscopy during the 1986 carbonaceous species methods comparison study in Glendora, California, *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 15, p. 56-63

Nash, T. (1953): The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction, *Biochemical J.*, vol. 55, p. 416-421

Paolacci, H., Dagnelie, R., Porterat, D., Piuze, F., Lepetit F. & Tran-Thi, T.-H., (2007), A ppb formaldehyde gas sensor for fast indoor air quality measurement, *Sensors and transducers*, vol. 82, p. 1423-1430

Paolacci H., Tran-Thi T.-H., (2007), Nanoporous aldehydes-based material with optical transduction. Brevet n° WO2007031657.

Pinheiro, H.L.C., de Andrade, M.V., de Paula Pereira, P.A. & de Andrade, J.B. (2004): Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica cartridges coated with Fluoral P, *Microchemical Journal Analytical Chemistry in Brazil. Part 2*, vol. 78, p. 15-20

Roberge B. & R. Gravel (2005): Evaluation en temps reel de vapeurs de formaldehyde, Rapport R-430, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, Montréal, Canada

Suzuki, Y., Nakano, N. & Suzuki, K. (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.*, vol. 37, p. 5695-5700

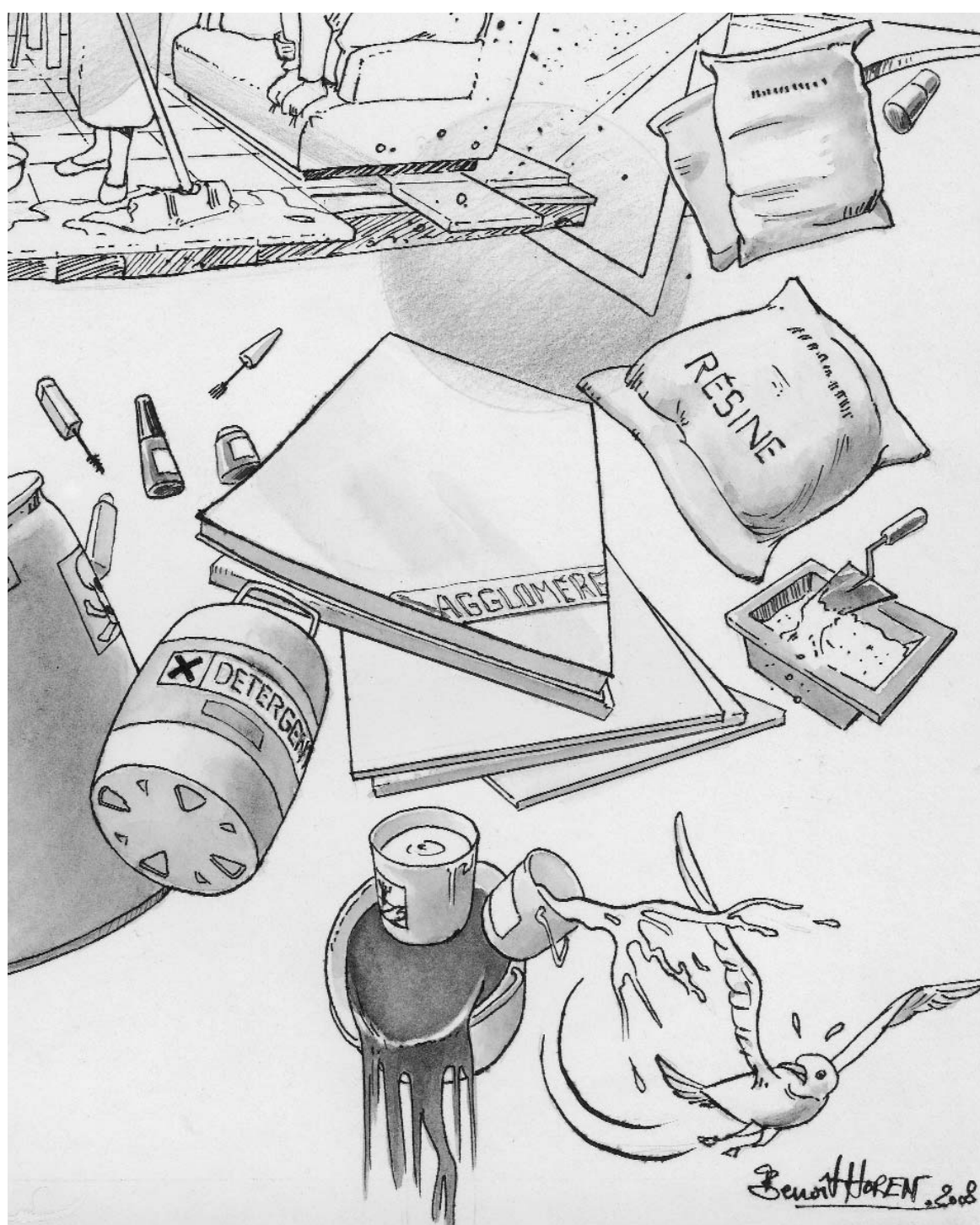
Wisthaler, A., Apel, E. C., Bossmeyer, J., Steinbrecher, R., Tillmann, R. & Brauers, T. (2008): Technical Note: Intercomparison of formaldehyde measurements at the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 8, p. 2189-2200

<http://www.es-france.com/produit2815/>

<http://www.rkiinstruments.com/pages/fp30.htm>

<http://www.ashtead-technology.com/us/Environmental/Content/FormaldehydeHCHOMonitorSG.html>

http://www.lumasense.dk/INNOVA-1412_gas_monitoring4.0.html



LE DÉVELOPPEMENT DE LA TECHNIQUE DE L'ÉQUIPE « CAPTEURS CHIMIQUES »

dirigée par Thu-Hoa TRAN-THI (CEA-Saclay)

Thu-hoa.Tran-Thi@cea.fr

Un des auteurs, R. Dagnelie, souhaite présenter plus précisément ce capteur, représentatif de la nouvelle génération des capteurs chimiques, dont le développement ne cesse d'évoluer depuis plus de dix ans.

Un Capteur Sol-Gel Pulsé pour l'Air Intérieur

La technique mise au point dans l'équipe de Tran-Thi (Paolacci, 2007) repose également sur la réaction sélective entre le Fluoral-P et le formaldéhyde. Le produit de réaction est la DDL, qui excitée à 410 nm, se désexcite par émission de fluorescence à 510 nm. Nous avons vu plusieurs capteurs chimiques analogues dont les points faibles sont récurrents. Entre autres, l'usage de réactifs liquides s'avère contraignant, et la nécessité d'employer un nouvel échantillon à chaque mesure limite la fréquence d'utilisation et l'automatisation. Ainsi le suivi d'une variation rapide de la concentration du polluant ne sera pas toujours possible. C'est dans ce contexte que l'équipe a développé, des stratégies originales pour répondre à ce problème tout en cherchant à améliorer la sensibilité du capteur.

A la différence des capteurs préexistants, le Fluoral-P n'est pas en solution. Il est concentré dans une matrice de xérogel, qui est un polymère poreux de silice. La réaction chimique entre les réactifs a donc lieu en surface à l'intérieur des pores du matériau. La grande surface spécifique du xérogel ($600 \text{ m}^2/\text{g}$) confère au matériau une propriété « d'éponge » pour le piégeage des polluants alors que le milieu nanoporeux confiné contribue à augmenter la réactivité des réactifs par rapport à celle de la phase liquide. Ces couches sensibles de $0,2$ à $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur sont déposées sur des substrats de quartz ou de verre de dimensions $8 \times 15 \times 1 \text{ mm}$ et peuvent être conservées plusieurs mois sous vide ou au congélateur.

En mode de fonctionnement actif, le gaz à analyser est prélevé à $200 \text{ mL}/\text{min}$ et vient balayer la couche sensible insérée dans une cellule à écoulement. La réaction entre le Fluoral-P et le formaldéhyde est suivie optiquement, via l'apparition et l'augmentation du signal de fluorescence de la DDL, avec un spectro-photomètre miniature (Fig 2.). La vitesse d'augmentation de la fluorescence étant directement proportionnelle à la concentration en polluant, la mesure

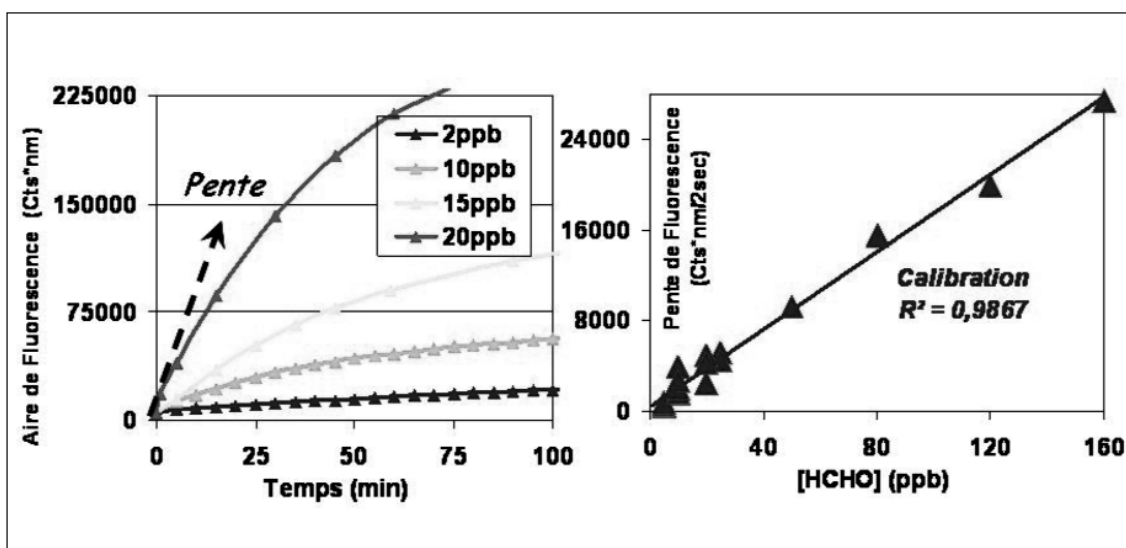


Fig 1. Réaction sélective de Hantzsch.

La DDL formée est jaune :

$\epsilon(410 \text{ nm}) = 16.800 \text{ cm.L}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, et fluoresce à 510 nm

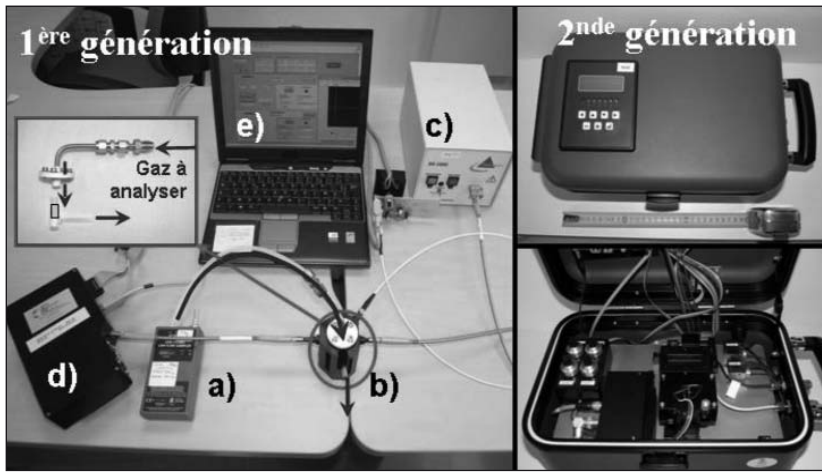


Fig 2. Prototypes de génération 1 & 2 (2006/2008). Le gaz à analyser est prélevé à 0,2 L/min par une micropompe (a). Il réagit avec la couche sensible insérée dans une cuve à écoulement en quartz (Zoom). Le porte-cuve (b) muni d'entrées optiques permet l'excitation de la couche sensible avec une diode électroluminescente ou une lampe (c) et la fluorescence est mesurée avec un spectromètre miniature (d). L'ensemble du système ainsi que le traitement du signal est automatisé par ordinateur (e). L'appareil de seconde génération pèse 4 kg pour un volume de 10 L. Il est basé sur le même principe et prévoit la mesure simultanée de 4 polluants.

en temps réel de la pente du signal fournit la concentration correspondante du polluant.

Le dispositif de première génération, mis au point en 2006 permet l'exposition du capteur aux polluants sur de courtes durées et la mesure est réalisée sur un cycle minimum de 3 min. Une couche sensible peut ainsi être réutilisée pour une quarantaine de mesures. La sensibilité obtenue en 5 minutes est inférieure à 400 ppt, et le capteur est sélectif au formaldéhyde. Ce capteur a été testé lors d'une campa-

gne d'intercomparaison réalisée à l'INERIS en mai 2008 (Chiappini 2009). Il a ainsi été montré qu'il est possible de suivre en temps réel la concentration de formaldéhyde dans une atmosphère en air intérieur sur plus de six heures à une fréquence de 10 minutes avec une seule couche sensible (fig 3). La méthode permet d'avoir les résultats en temps réel, et surtout de détecter les variations rapides de concentration en formaldéhyde dans l'air intérieur. (Exemple Fig. 3 : Effet de l'aération sur un lieu de travail confiné). Aucune interférence avec d'autres aldéhydes n'a été observée. Une interférence avec l'eau est prise en compte lors des mesures.

Aujourd'hui, entre les recherches en amont dans le laboratoire et la réalisation d'un prototype industriel, un large travail de développement reste nécessaire. Loin d'être achevé, ce travail avance à grands pas. Ainsi, le capteur de première génération a fait l'objet d'une miniaturisation en collaboration avec le Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information (LETI) de Grenoble (fig 2.). Ce travail a prouvé l'intégration possible du système ainsi que la faisabilité d'un capteur multi-polluants avec la mise en place de quatre couches sensibles dopées de molécules-sonde différentes sur le même substrat. L'appareil intégré dans une mallette de 10 litres pèse environ 4 kg. Des améliorations sont en cours pour permettre son utilisation en continu sur site. Les champs d'application visés sont d'une part la mesure de la qualité de l'air en temps réel, le suivi de l'exposition des travailleurs et la mesure sur sites industriels de l'émission des matériaux de construction.

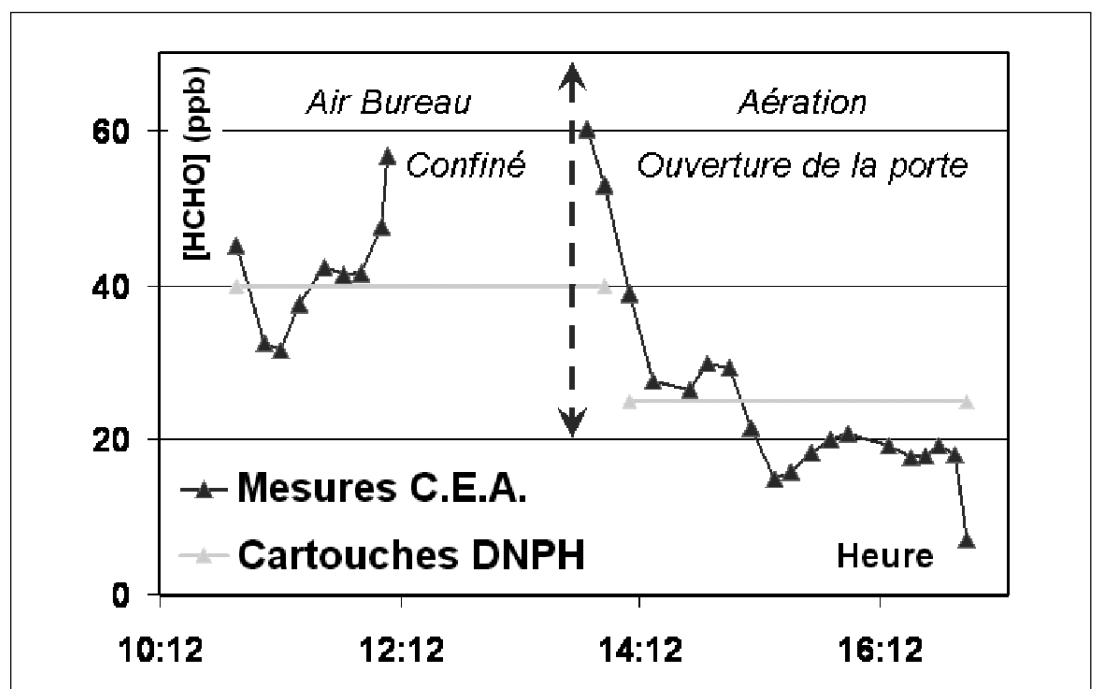


Fig 3. Mesure en temps réel ($T_{\text{réponse}}=3\text{min}$, fréquence=10 min) dans une pièce close, puis aérée. Humidité ambiante $50\% \leq \text{H.R.} \leq 60\%$. Mesures DNPH actives et passives sur 3h