



Congrès Atmos'fair 2021

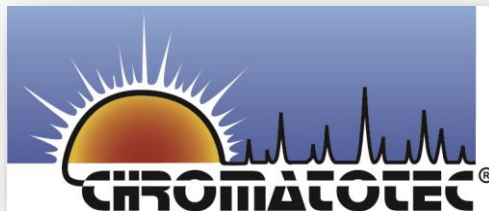
*Développement et intercomparaison de trois méthodes analytiques
pour la détection et la quantification du Formaldéhyde*

Problématique



- Le Formaldéhyde, est l'un des aldéhydes les plus étudiés et suivi en regard de sa toxicité.
- La diversité des sources d'émission anthropiques et non-anthropiques, aussi bien dans l'environnement professionnel que des bâtiments publics, rend le suivi des teneurs en Formaldéhyde indispensable de nos jours.
- La valeur-guide de 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ définie jusqu'à présent devant évoluer vers une valeur cible de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'ici dix ans, il faut pouvoir répondre au besoin d'une quantification en un temps plus restreint à des teneurs de plus en plus basses.

Projet et cadre du développement



- Fin 2020 – démarrage d'une thèse CIFRE en partenariat avec le CNRS de Strasbourg, sous la tutelle de Mr Stéphane le Calvé.
- Début 2021 – début des essais en laboratoire à Strasbourg et développement d'une HPLC automatisée permettant l'analyse d'aldéhydes en continu.
- Des optimisations matérielles et logicielles ont été apportées au GC-FID développé par Chromatotec afin d'améliorer sa limite de quantification.
- Été 2021 – En parallèle de ce développement a débuté l'optimisation du micro analyseur de formaldéhyde développé par le CNRS de Strasbourg.

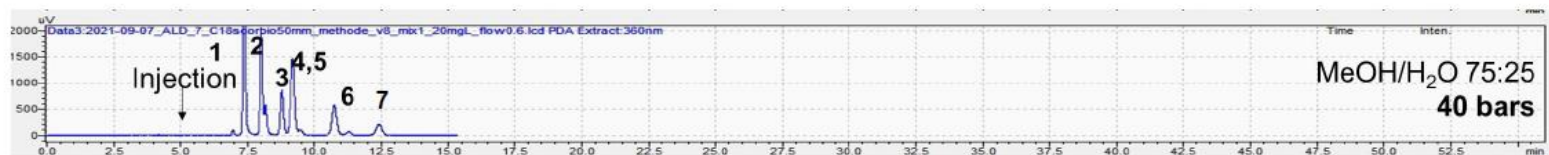
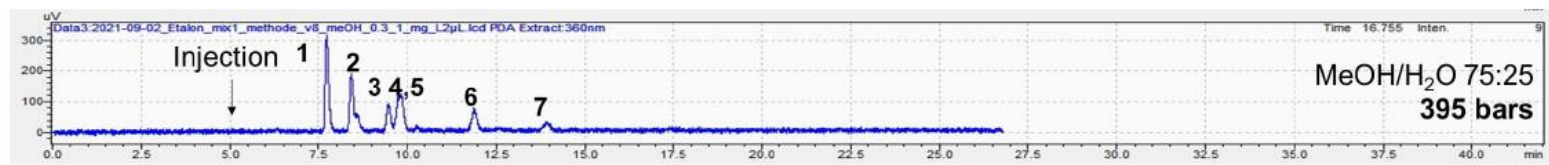
Méthode par HPLC DNPH



- Développement réalisé sur la base d'une HPLC GPC dédiée à l'analyse d'hydrocarbures.
- La valise analytique intègre les différents contenants : fioles de rinçage, poubelle, solvants ...
- Essais menés à différentes pressions avec divers systèmes d'échantillonnage.
- Automatisation du système pour fournir une solution 100% autonome permettant un déploiement rapide sur le terrain et fonctionnant en continu.

Fonctionnement et principe

- La durée d'échantillonnage (8h) est fixée selon la norme ISO 16000-3:2011.
- Les aldéhydes sont dérivatisés par la DNPH pour former des Hydrazones, composés actifs en absorption UV.
- Les Hydrazones formées sont séparées sur colonne chromatographique liquide.
- La teneur en aldéhydes ensuite obtenue est convertie en concentration en tenant compte de la durée d'échantillonnage, permettant d'atteindre des seuils de détection de l'ordre du ppb.



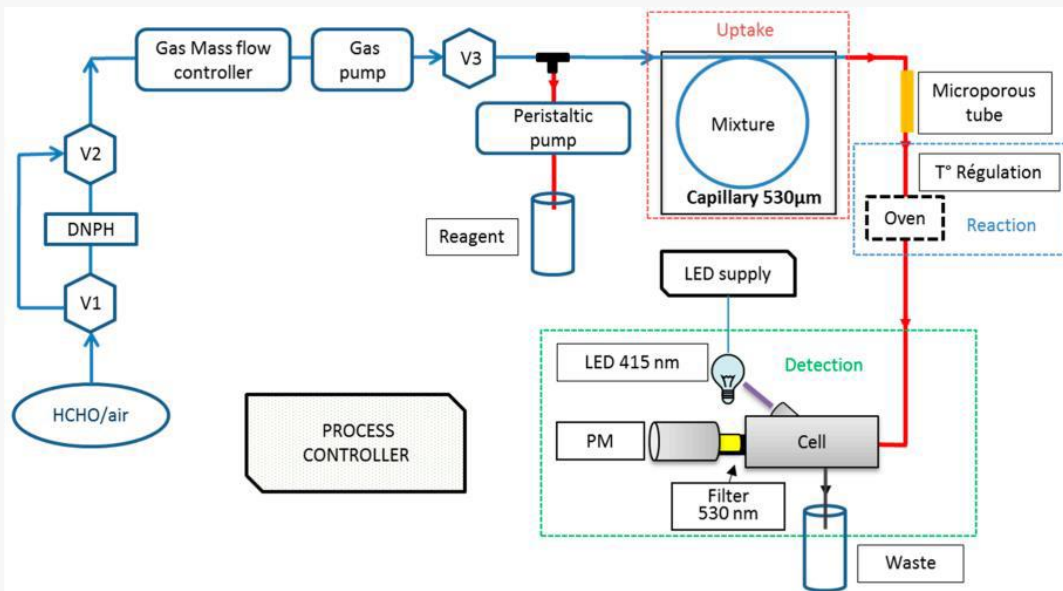
1. Formaldehyde 2. Acetaldehyde 3. Acrolein 4. Acetone 5. Propionaldehyde 6. Butyraldehyde 7. Benzaldehyde

Méthode par chimiluminescence

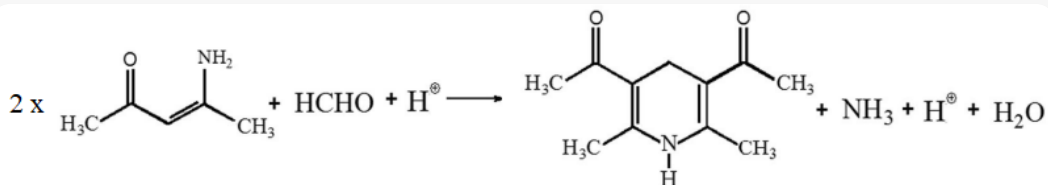


- Cette technique d'analyse, permet de manière autonome et automatisée, la quantification du Formaldéhyde en moins de dix minutes.
- Elle est spécifique à l'identification et la quantification du formaldéhyde et permet la détection de ce composé à l'état de traces ($\sim 10\text{ppb}$).
- L'ensemble du système analytique est intégré dans un boîtier avec poignée de 6,5kg et embarque l'ensemble des réactifs et contenants nécessaires à son fonctionnement.

Fonctionnement et principe



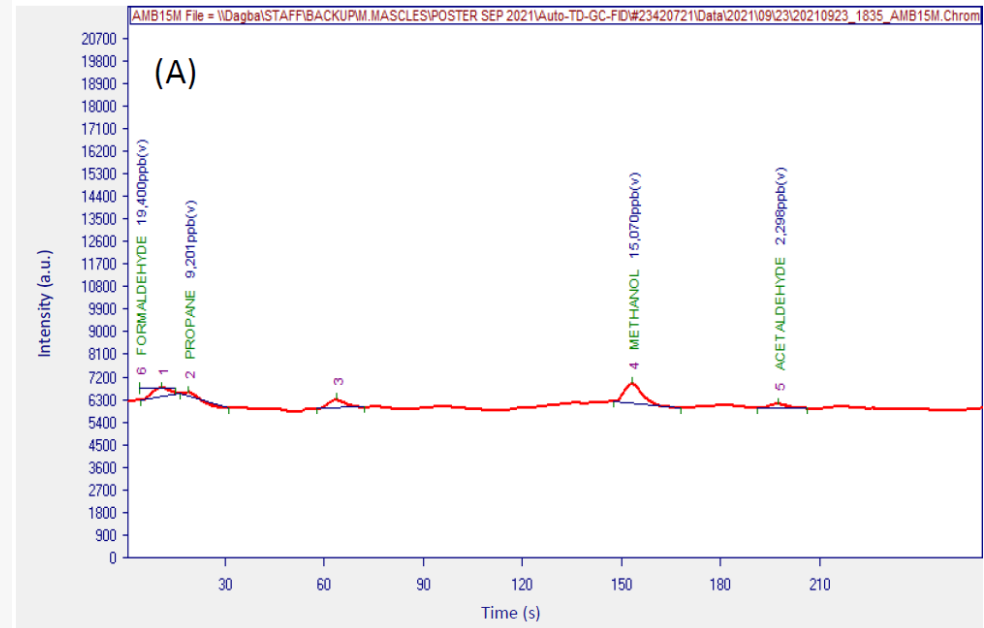
- Le principe est similaire à celui de la méthode de référence par réaction avec la DNPH.
- Dans le cas présent, le réactif utilisé est le Fluoral-P, qui réagit spécifiquement avec les aldéhydes.
- Les conditions réactionnelles appliquées permettent uniquement la réaction du Fluoral-P avec le formaldéhyde.
- Le produit ainsi formé (la dihydrolutidine) est détectée en UV.



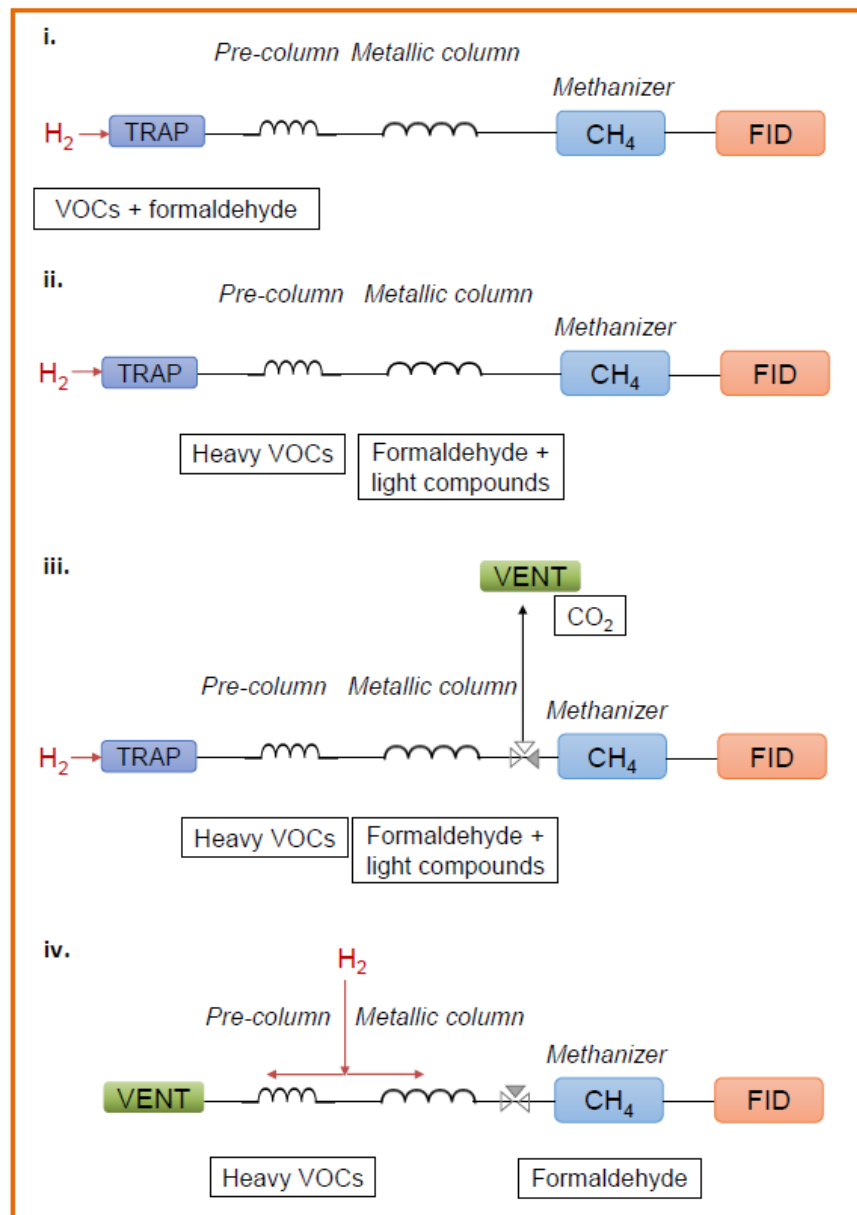
Wang et Al. Analyst, 2013, 138, 5129

Méthode par chromatographie gazeuse

- Cette méthode permet la détection et la quantification en 15 min du formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propane et le méthanol.
- L'échantillon est prélevé à la fin de chaque cycle d'analyse précédent, puis injecté.
- Le signal obtenu après injection est fonction de la concentration de chacun des composés, offrant une limite de quantification de 1ppb.

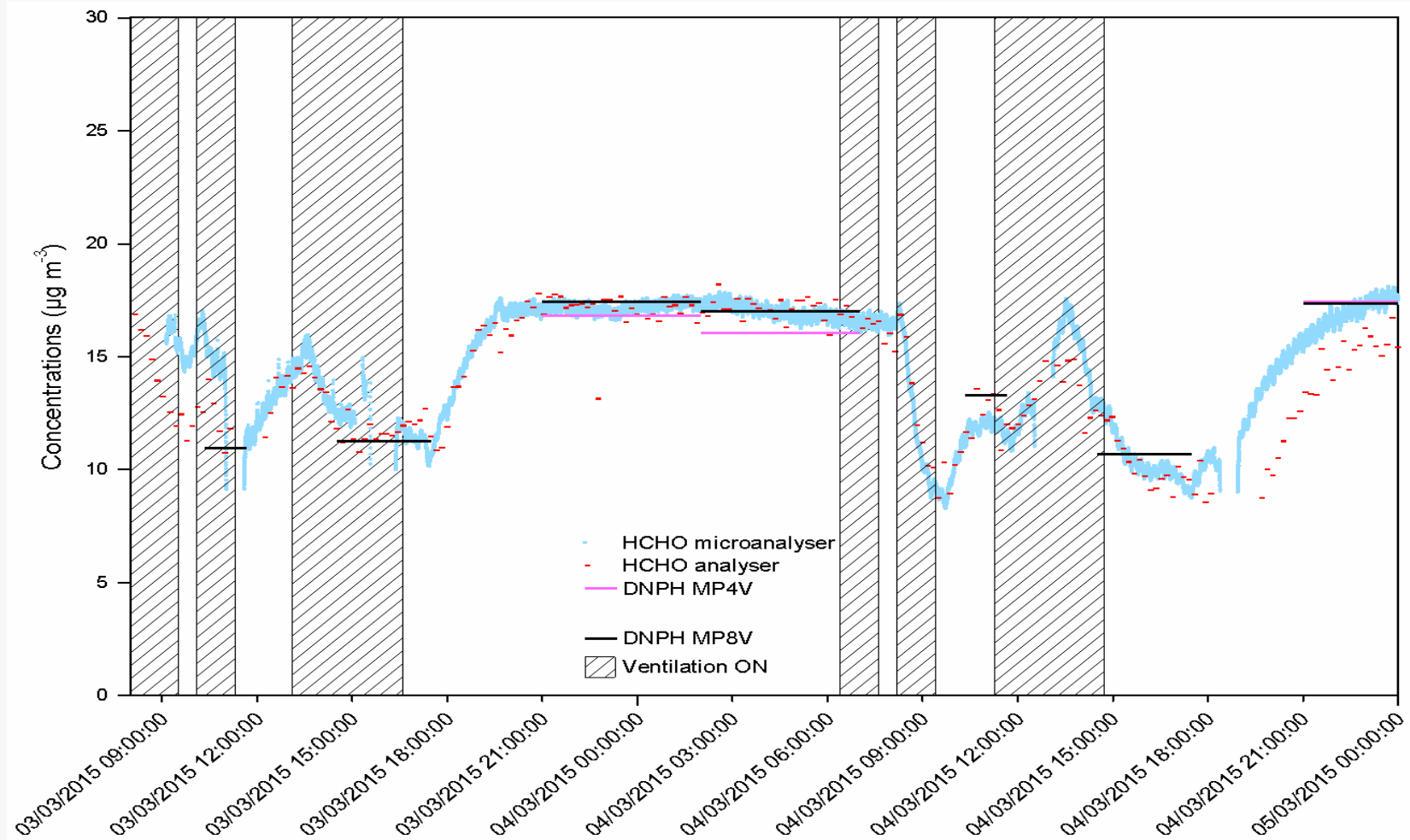


Fonctionnement et principe



- L'échantillon prélevé à fréquence régulière et préconcentré sur un piège (TRAP).
- Les composés ainsi piégés sont thermo-désorbés puis séparés sur un jeu de deux colonnes.
- Les composés lourds sont « plus retenus » par la pré-colonne tandis que les légers sont séparés sur la colonne métallique et sont réduits.
- Les composés lourds sont « flushés » et relargués à l'évent. Seuls les composés légers ainsi méthanisés sont détectés et quantifiés.

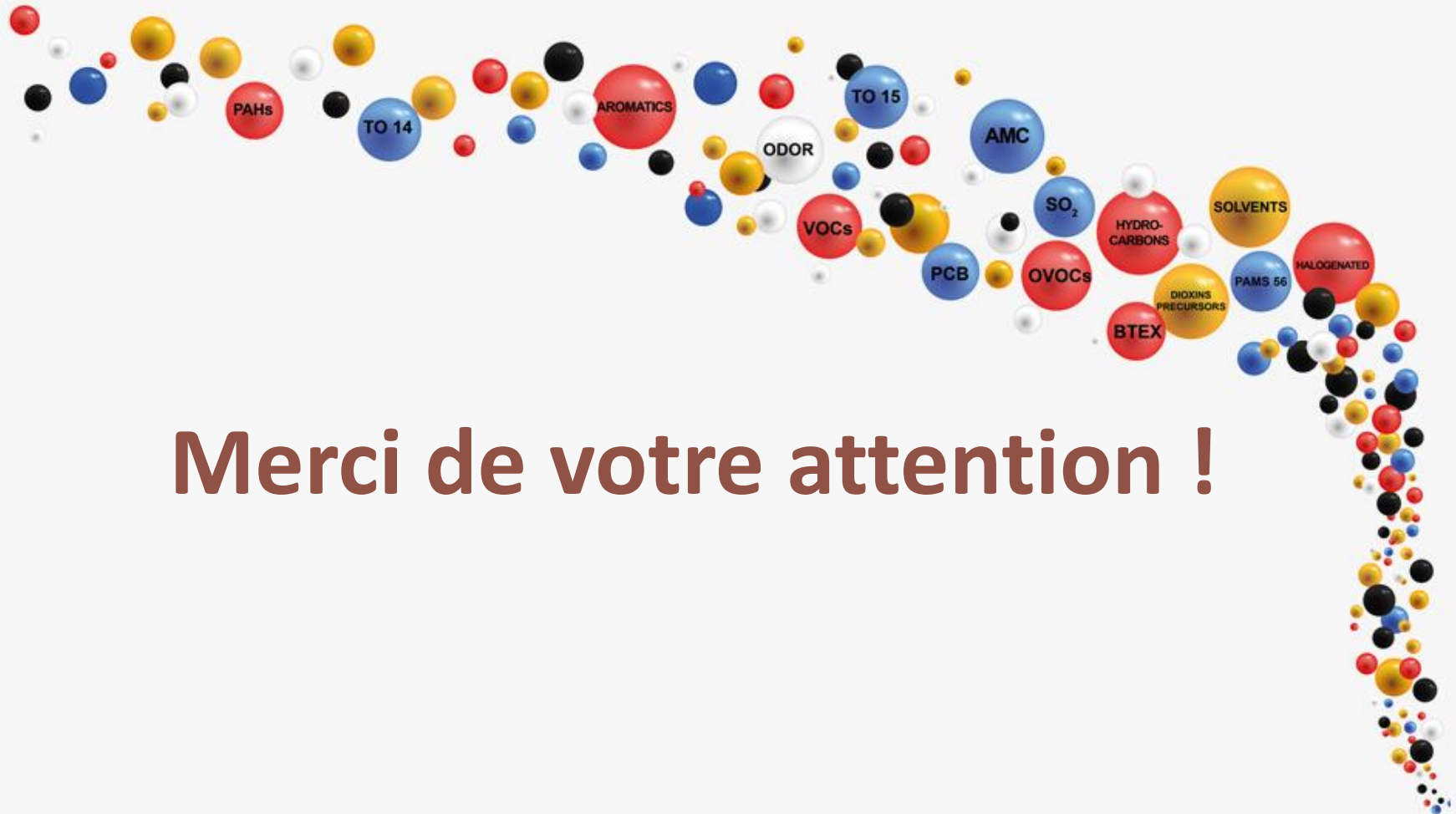
Comparatif & conclusion



Trocquet C. et al., *Near Real-Time Monitoring of Formaldehyde in a Low-Energy School Building*, Atmosphere, 10(12), 763, 2019;
Trocquet C. et al., *Continuous aldehydes monitoring in primary schools in France : evaluation of emission sources and ventilation practices over 5 weeks*, Atmospheric Pollution Research, 12(1), 340-351, 2021

Comparatif & conclusion

	UHPLC DNPH	CHIMILUMINESCENCE	GC-FID
Echantillonnage	~8h	~120s	~300s
Durée de cycle	1h	10min	15min
Consommables	DNPH, éluant	DNPH, solvants, réactifs	Hydrogène
Dimensions (cm)	50x34x40	35x25x30	60x48x52
Poids	2 x 20kg	6,5kg	22kg
Limite de détection	1 ppb	10 ppb	1 ppb



Merci de votre attention !