



UNIVERSITE DE STRASBOURG

RESUME DE LA THESE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie

Spécialité: Chimie atmosphérique

Présentée par : Wuyin ZHENG

Titre : Développement d'un analyseur rapide et transportable du formaldéhyde dans l'air

Unité de Recherche : UMR N°7515

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) - Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère

Directeur de Thèse : Stéphane LE CALVE

Co-Directeur de Thèse : Jean-Luc PONCHE

Localisation : 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex 02, FRANCE

ECOLE DOCTORALES :

- ED – Sciences de l'Homme et des sociétés
- ED 99 – Humanités
- ED 101 – Droit, sciences politique et histoire
- ED 182 – Physique et chimie physique
- ED 221 – Augustin Cournot
- ED 222 – Sciences chimiques

- ED 269 – Mathématiques, sciences de l'information et de l'ingénieur
- ED 270 – Théologie et sciences religieuses
- ED 413 – Sciences de la terre, de l'univers et de l'environnement
- ED 414 – Sciences de la vie et de la santé

Le formaldéhyde (HCHO) dans l'air revêt un intérêt particulier depuis la dernière décennie du fait de son rôle avéré dans les maladies allergiques et de ses propriétés cancérogènes.^[1] Des précédents travaux menés notamment par notre équipe ont montré qu'il jouait le rôle de co-facteur de l'asthme allergique et que la sévérité de l'asthme était fortement corrélée avec l'augmentation des concentrations de formaldéhyde dans les logements.^[2]

A l'extérieur des bâtiments, le formaldéhyde est notamment émis par les véhicules automobiles mais aussi formé *in situ* lors de la dégradation atmosphérique de nombreux Composés Organiques Volatils (COV).^[3-4] Les sources de formaldéhyde dans l'air intérieur sont multiples et le plus souvent diffuses (matériaux de construction, peinture, combustion, etc.). Certaines études ont montré que ses concentrations dans l'air intérieur sont très souvent 2 à 13 fois plus élevées en moyenne que celles mesurées à l'extérieur avec des concentrations variant en général de 10 à 100 $\mu\text{g m}^{-3}$.^[5-7]

Il existe de nombreuses techniques d'analyses du formaldéhyde comme l'Infrarouge, le Formaldimeter, la spectroscopie à diode laser, l'HPLC/UV après dérivatisation par la DNPH, etc.^[8-11] Cependant, aucun appareillage ne combine actuellement 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, cette thèse, cofinancée par la région Alsace et l'ADEME, a pour objectif de développer un analyseur sélectif et transportable du formaldéhyde dans l'air, possédant une résolution temporelle de quelques minutes avec une sensibilité inférieure à 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ et un coût relativement faible aussi bien à l'achat qu'en fonctionnement.

Méthodologie

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).^[12-15] Cet analyseur mesure les concentrations de formaldéhyde selon 3 étapes fortement couplées entre elles: 1) le piégeage du formaldéhyde gazeux en solution ; 2) la dérivatisation sélective du formaldéhyde par réaction avec le fluoral-P ; 3) l'analyse par spectroscopie de fluorescence du produit de cette réaction.

Résultats

Phase aqueuse

Lors de la première partie de notre étude, un prototype manuel d'analyse en phase aqueuse a été réalisé. Ce dispositif comportait une pompe péristaltique, un four et une cellule de fluorescence couplée à une diode laser (LED) et un photomultiplicateur (PM). Le signal de fluorescence était recueilli sur le PM possédant une amplification intégrée, pour lequel un programme spécifique sous LabVIEW a été élaboré afin de le piloter pour acquérir le signal en fonction du temps. En premier lieu, une calibration du formaldéhyde en solution aqueuse a été effectuée en mode statique, ce qui nous a amené à déterminer une limite de quantification de l'ordre de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ avec un rapport signal/bruit de 10. Etant donné que notre objectif était de dérivatiser le formaldéhyde pour analyser le produit de réaction en écoulement, une cellule de fluorescence spécifique de 100 μL et une nouvelle LED bien plus puissante (25 mW) ont été utilisés. Les différents paramètres, tels que la température de réaction, les débits en phase aqueuse et le temps de séjour dans le four ont ensuite été optimisés. La distillation préalable de la 2,4-pentadione ainsi que l'ajout d'un supprimeur de bulles après le four ont permis d'améliorer sensiblement la

qualité du signal. Afin de connaître l'influence éventuelle d'autres aldéhydes, l'acétaldéhyde, le benzaldéhyde, le butaldéhyde et l'hexaldéhyde ont été ajoutés dans des mélanges binaires comprenant au final du formaldéhyde ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) et un autre aldéhyde (10 ou $100 \mu\text{g.L}^{-1}$). Les résultats montrent que les autres aldéhydes, même à des concentrations 10 fois supérieures à celle du formaldéhyde, n'influencent pas le signal de fluorescence.

Au final, la limite de quantification du formaldéhyde obtenue en phase aqueuse est de l'ordre de 10 à 100 ng.L^{-1} en écoulement.

Phase gazeuse

La deuxième partie de notre étude concerne l'analyse du formaldéhyde dans l'air, dont le principe est le même que celui en phase aqueuse en ce qui concerne la dérivation du formaldéhyde en écoulement et l'analyse par spectroscopie de fluorescence. Ainsi, il s'agit ici de coupler à notre dispositif d'analyse en solution un module capable de transférer efficacement le formaldéhyde gazeux vers la solution aqueuse.

Afin de bien évaluer les performances de l'analyseur en phase gazeuse, une source (un tube à perméation) calibrée de formaldéhyde gazeux régulée en température a été développée.^[16] La calibration du formaldéhyde gazeux générée par cette source a été réalisée par piégeage sur des cartouches de DNPH puis analyse par HPLC/UV.

En premier lieu, notre étude s'est portée sur le piégeage du formaldéhyde en temps réel. En plus de l'analyse en phase aqueuse, ce dispositif d'analyse du formaldéhyde en phase gazeuse comporte un module supplémentaire comprenant un capillaire de 2,5 m, un débitmètre et une pompe à air. L'air prélevé est injecté conjointement à l'eau dans le capillaire. Les fines gouttelettes d'eau qui se forment dans le capillaire sont co-éluées rapidement. La solution résultante contenant le formaldéhyde est ensuite analysée dans le système d'analyse en phase aqueuse. A partir de nos résultats, la limite de quantification du formaldéhyde en phase gazeuse est de l'ordre de $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ avec un rapport signal/ bruit de 10 environ.

Afin d'améliorer les limites de détection et de quantification de notre analyseur, une seconde méthode de piégeage du formaldéhyde en mode statique a été envisagée. Nous nous sommes efforcés de transférer le formaldéhyde gazeux compris dans plusieurs litres d'air vers un volume plus restreint d'eau. Le capillaire précédent a été remplacé par un tube microporeux entouré par un tube de téflon. Une fois le tube microporeux rempli d'eau pure, deux vannes 3 voies situées respectivement en amont et en aval du tube de piégeage sont actionnées simultanément pour isoler le tube microporeux du flux liquide. L'échantillon d'air pompé passe quant à lui alors à l'extérieur de la membrane microporeuse à débit constant, permettant le transfert du formaldéhyde gazeux vers la solution immobile. Une fois le prélèvement d'air fini, les 2 vannes sont remises dans leurs positions initiales et la solution aqueuse présente dans le tube microporeux est alors élue vers le système d'analyse en phase aqueuse. Etant donné que la concentration résultante de formaldéhyde en phase aqueuse dépend du temps de contact entre les phases gazeuse et aqueuse à l'interface du tube microporeux, nous avons étudié l'effet du diamètre du tube de téflon entourant le tube microporeux, de la longueur du tube microporeux et du débit d'air de prélèvement sur l'intensité des pics de fluorescence afin d'optimiser ces paramètres. Une fois ceux-ci optimisés et fixés respectivement à $\varnothing_{\text{tube téflon}} = 6 \text{ mm}$, $L_{\text{microporeux}} = 80 \text{ cm}$ et $D_{\text{air}} = 1,3 \text{ L.min}^{-1}$, nous avons pu obtenir un signal de fluorescence résultant proportionnel à la concentration de formaldéhyde en phase gazeuse pour des valeurs comprises entre 3 et $33 \mu\text{g.m}^{-3}$. L'ensemble de cette méthode analytique a fait l'objet d'un dépôt de brevet en juin 2009 (Le Calvé et *al.*, 2009).

A partir de notre système expérimental manuel, un prototype semi-automatique de 1^{ère} génération fonctionnant sur le même principe que le précédent a été achevé fin juillet 2009. Un nouveau logiciel sous Windows élaboré par M. P. Bernhardt est utilisé pour contrôler l'ensemble des paramètres et pour acquérir les données. Egalement, nous avons remplacé le PM fonctionnant en mode « analogique » par un nouveau fonctionnant en mode « comptage » ce qui a permis d'améliorer encore la sensibilité.

Depuis, de nouvelles modifications ont été effectuées de manière à réduire l'encombrement, le poids et le prix de l'appareil, entraînant une évolution perpétuelle de ce prototype. Par exemple, un four plat a remplacé l'ancien four particulièrement encombrant. Certains paramètres comme la répétabilité ont été vérifiés dans des conditions contrôlées et le rendement de piégeage a été évalué. Une calibration effectuée pour des concentrations en formaldéhyde gazeux variant entre 8,2 et 164,0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a permis de montrer que le signal obtenu augmente tout à fait linéairement avec la concentration en formaldéhyde gazeux. Pour l'étude de la répétabilité, une déviation relative standard (RSD) inférieure à 1 % a été obtenue pour des tests effectués au cours d'une journée tandis qu'une RSD inférieure à 5 % a été calculée pour des tests réalisés sur plusieurs jours montrant la bonne reproductibilité de l'appareil. Le rendement de piégeage du formaldéhyde gazeux dans le tube microporeux a été évalué à 26 ± 4 %, quelle que soit la concentration en formaldéhyde dans l'air prélevé.

Enfin, plusieurs séries de mesures ont été effectuées en air extérieur et intérieur. Cela nous a permis de constater que les concentrations de formaldéhyde en air extérieur de la zone urbaine de Strasbourg (Boulevard de la Victoire) en août 2009 variaient entre 2,1 et 12,1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La précision de notre analyseur a permis de mettre en évidence que les principaux pics de formaldéhyde étaient très bien corrélés à ceux de l'ozone, d'origine photochimique. De petits pics de formaldéhyde étaient quant à eux bien corrélés avec des augmentations de CO et de NO, polluants émis par le trafic routier. Les concentrations de formaldéhyde obtenues en air intérieur variaient quant à elles entre 60 et 154 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, et étaient très supérieures à celles mesurées dans l'air extérieur confirmant d'importances sources de formaldéhyde dans des environnements clos comme cela avait déjà été démontré dans plusieurs études.^[3] Des mesures effectuées au cours d'une journée ont également mis en évidence l'impact considérable de l'aération sur la qualité de l'air intérieur, et *a contrario* les concentrations élevées dans un environnement complètement clos, ainsi que la dynamique des processus d'émissions de formaldéhyde et d'aération. L'analyseur a également été testé dans une cabine d'exposition dans le cadre d'une étude clinique en collaboration avec les Hôpitaux Universitaires de Strasbourg. Après génération du formaldéhyde gazeux, la concentration diminuait de moins de 10% en 30 minutes (temps prévu pour l'exposition) ce qui démontre que la cabine permet d'exposer des personnes asthmatiques allergiques à des concentrations stables de formaldéhyde.

Conclusions et perspectives

Notre objectif, qui était de développer une méthode d'analyse du formaldéhyde en temps réel, a été atteint de manière très satisfaisante, tant du point de vue des performances de l'appareillage que de son coût et de son encombrement. Cependant, plusieurs modifications restent à envisager dans un avenir proche : 1) la température de piégeage sera réglée pour optimiser le rendement de piégeage du formaldéhyde gazeux en solution; 2) une nouvelle pompe péristaltique et une nouvelle source d'excitation de la fluorescence seront intégrées; 3) les débits liquides utilisés seront réduits afin de diminuer le volume des déchets et d'augmenter

l'autonomie de l'analyseur; 4) une source portable programmable de formaldéhyde gazeux sera également finalisée afin de pouvoir calibrer notre analyseur pendant une campagne de mesures; 5) les effets de paramètres tels que l'humidité relative et la température sur les performances de l'analyseur seront étudiés; 6) l'absence d'interférences potentielles avec les autres polluants majoritaires de l'air sera étudié en chambre de simulation.

Notre analyseur sera ensuite validé par comparaison avec la technique classique de dérivation par la DNPH suivie de l'analyse par HPLC/UV sur des échantillons d'airs ambiants extérieurs ou en chambre de simulation atmosphérique.

Par ailleurs, en 2010, notre analyseur sera testé durant une campagne de mesures dans les écoles et crèches pilotée par l'ASPA en Alsace. D'autres campagnes de mesures en atmosphère réelle en milieux confinés avec différents scénarios pourront ensuite être entreprises.

A terme, toutes ces nouvelles modifications et améliorations permettront de finaliser le prototype automatisé de 2nde génération.

Bibliographie :

- [1] M. Weng et *al.*; Journal of Hazardous Materials, 164(2009) : 700-706.
- [2] A. Casset, et *al.*; Allergy, 61(2006): 1344-1350.
- [3] C. Marchand et *al.*; Atmospheric Environment, 40(2006): 1336-1345.
- [4] S. Guo et *al.*; Atmospheric Environment, 43 (2009): 3489-3495.
- [5] N.L. Gilbert et *al.*; Atmospheric Environment, 42(2008): 2424-2428.
- [6] C. Marchand et *al.*; Atmospheric Environment, 42(2008): 505-516.
- [7] X. Wang et *al.*; Atmospheric Environment, 44(2010): 2074-2078.
- [8] S. Pinceloup et *al.*; Chemistry, 157(2003): 275-281.
- [9] B.T.L. Hanoune et *al.*; Atmospheric Environment, 40(2006): 5768-5775.
- [10] C. Marchand et *al.*; Atmospheric Environment, 42(2008): 505-516.
- [11] Y.-L. Lin et *al.*; Journal of Chromatography A, 1216(12009): 6377-6381.
- [12] K. Motyka et P. Mikuška; Analytica Chimica Acta, 518(2004): 51-57.
- [13] H.L.C. Pinheiro et *al.*; Microchemical Journal, 78(2004): 15-20.
- [14] W. Junkermann et J.M. Burger; Journal of atmospheric and oceanic technology, 23(2005): 38-45.
- [15] F.S. de Oliveira et *al.*; Talnta, 73(2007): 561-566.

Publication

Le travail de thèse n'a donné lieu à aucune publication scientifique à ce jour car les données ont du rester confidentielles jusqu'à ce jour en raison du brevet déposé et de sa possible extension à l'international. Néanmoins, la quantité de résultats obtenus dans le cadre de cette thèse pourra mener à plusieurs publications dès lors que cette période de confidentialité sera terminée.

Brevet

S. Le Calvé, W.Y. 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, déposé le 11 juin 2009 sous le n° 09/53868.

Communications écrites (poster)

W.Y. Zheng, M. Emo, L. Houppert, P. Bernhardt, J.-L. Ponche, S. Le Calvé ; *Développement d'un analyseur rapide et transportable du formaldéhyde dans l'air*, Forum REALISE 2010, Strasbourg, 31 mars 2010.

P.E. Kastner, S. Le Calvé, A. Casset, W.Y. Zheng et F. Pons; *Conception d'un système d'exposition de cellules épithéliales bronchiques en culture à des polluants gazeux*, Journées de Recherche Respiratoire, Strasbourg, 23 - 24 octobre 2009.

Communications orales

W.Y. Zheng, S. Le Calvé ; *Développement d'un analyseur rapide et transportable du formaldéhyde dans l'air*, Journée des doctorants du CGS, Strasbourg, 23 novembre 2007.

W.Y. Zheng, M. Emo, P.E. Kastner, P. Bernhardt, J.-L. Ponche, S. Le Calvé; *Développement d'un analyseur rapide et transportable du formaldéhyde dans l'air*, Journée des Doctorants Air de l'ADEME, Paris, 17 mai 2010.

W.Y. Zheng, M. Emo, D. Dapeguai, P.E. Kastner, L. Houppert, P. Bernhardt, J.-L. Ponche, S. Le Calvé; *Développement d'un analyseur rapide et transportable du formaldéhyde dans l'air*, Réunion annuelle du «Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse», Wimereux, 9 - 10 juin 2010.