

Prélèvement et dosage des aldéhydes dans l'air ambiant

R. Virgili, C. A. Bernhard

Institut universitaire de médecine du travail et d'hygiène industrielle
Route de la Clochette, CH-1052 Le Mont-sur-Lausanne

Introduction

Les aldéhydes constituent une classe omniprésente de polluants en traces. Depuis la découverte du pouvoir cancérigène du formaldéhyde chez l'animal, de nombreux travaux sont venus compléter les études antérieures portant principalement sur le milieu professionnel. Peu de travaux ont cependant été consacrés aux autres aldéhydes, dont les effets sont assez mal connus, exception faite de leur pouvoir irritant (association smog photochimique et aldéhydes insaturés, notamment).

Leurs teneurs en milieu extérieur sont de quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en l'absence de sources importantes (industrie, trafic, photochimie), presque entièrement en phase gazeuse. En milieu intérieur, les concentrations sont souvent ≥ 10 fois plus élevées et liées à des sources multiples (tabac, cuisine, colles, isolations, etc.).

Les méthodes d'analyse directe n'autorisant pas leur dosage individuel, on doit exécuter séparément le prélèvement et l'analyse. La fonction carbonyle, commune aux aldéhydes et aux cétones, est assez réactive vis-à-vis d'agents nucléophiles et permet un prélèvement sélectif. La 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH), notamment, forme des dérivés hydrazones faciles à doser par photométrie ($\epsilon_{360} \sim 20'000$) et pouvant être convenablement séparés par chromatographie liquide (HPLC).

La mise en oeuvre d'une telle procédure soulève des problèmes liés à la qualité du blanc (ubiquité des aldéhydes, pureté du réactif [1]), à la stabilité des dérivés formés, au rendement du prélèvement ainsi qu'à la sensibilité et à la sélectivité de l'analyse.

Matériel et méthodes

DNPH p.a. recristallisé dans n-butanol.
Acétonitrile pour HPLC, rectifié sur DNPH.
Dérivés standards recristallisés dans éthanol: eau 4:1.
Amberlite XAD2 20-50 mesh lavée eau-méthanol-acétonitrile.

Prélèvement type "poste fixe"

Cartouches Sep-PAK C18 [2] imprégnées par passage de DNPH 10 mM dans acétonitrile 0,4% en H_3PO_4 , séchage par courant d'azote. Capacité = 70 μg formald. Prélèvement par aspiration sur deux cartouches en série (front et "back-up"). Désorption par 5 ml acétonitrile directement dans les flacons de l'injecteur automatique HPLC.

Prélèvement type "personnel"

Amberlite XAD-2 chargée par évaporation de la même solution de DNPH (4 ml/g XAD-2). Tubes de prélèvement verre 50 x 6 mm, capacité = 140 μg formald. Prélèvement sur deux tubes en série. Extraction hors des tubes par 5 ml acétonitrile, transfert dans les flacons d'injection.

HPLC

Spherisorb ODS 5 μm ; 150 x 4,6 mm; eau:méthanol 40:60; 1,75 ml/min.; injection 2-20 μl ; détection UV 365 nm; standard interne: cyclohexanone-DNPH.

Génération dynamique (Fig. 1)

Aldéhydes relâchés par le diffuseur thermostaté entraînés par un gaz porteur dans le ballon d'homogénéisation, puis dans la rampe de prélèvement. Concentration suivie par un détecteur (PID) aux teneurs élevées.

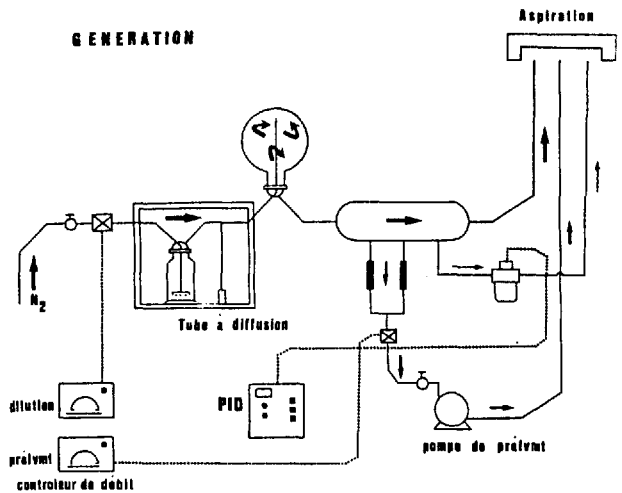


Fig. 1 : Génération dynamique

Discussion de la méthode

Dans un premier temps, l'analyse par HPLC isocratique a été examinée sur des dérivés purs. Le chromatogramme (fig. 2) montre l'insuffisance de la séparation pour la paire acétone-acroléine et un pic multiple vers 10 min, englobant les aldéhydes en C_4 . La cyclohexanone, absente en situation normale, sera utilisée comme standard interne. La séparation est rapide, la pression reste raisonnable (160 bar) et la réponse de la méthode est rigoureusement linéaire jusqu'à 0,5 nmol/inj. Néanmoins, l'acétone produit un zéro non nul, qui suggère une contamination par l'atmosphère du laboratoire.

Le prélèvement par barbotage dans DNPH/acétonitrile [3] ne convient pas aux échantillons peu contaminés. Le recours à des solvants moins volatils entraîne une extraction laborieuse et donne des blancs inacceptables. En outre, les barboteurs se prêtent mal au prélèvement personnel (fragilité, position verticale obligatoire).

Nous nous sommes donc tournés vers des adsorbants solides, en particulier les cartouches Sep-PAK C18 20-50 μm . La fig. 3 illustre un échantillon obtenu en milieu rural par temps frais et pluvieux. Le pic No 1 correspond à 0,4 ng de formaldéhyde injecté.

La résistance à l'aspiration (≥ 250 mm H_2O) des cartouches limite le débit nominal des pompes portatives courantes de -1 à -0,4 l/min. Nous avons donc examiné un adsorbant à granulométrie plus forte, en l'occurrence une résine offrant une perte de charge ≤ 100 mm H_2O par train de deux tubes. Les deux dispositifs ont été comparés au banc de génération dynamique et sur le terrain. Les résultats obtenus concordent, mais les tubes présentent un blanc nettement plus élevé que les cartouches, comme l'illustre la fig. 4 (poste fixe dans un débit de bois).

En comparaison d'une méthode standard (formald. par acide chromatographique), les résultats concordent à $\pm 10\%$:

Sep-PAK/ac. chromat.	= 0,99 \pm 0,09	n = 9
XAD-2 / " "	= 1,02 \pm 0,11	n = 10
XAD-2 / Sep-PAK	= 1,01 \pm 0,11	n = 10

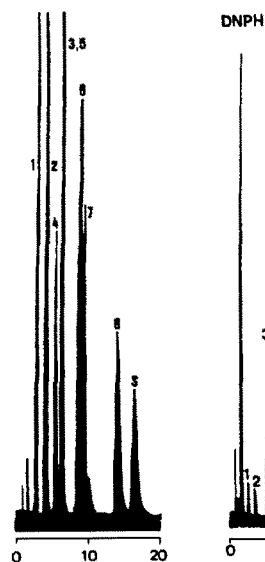


Fig. 2: Standards

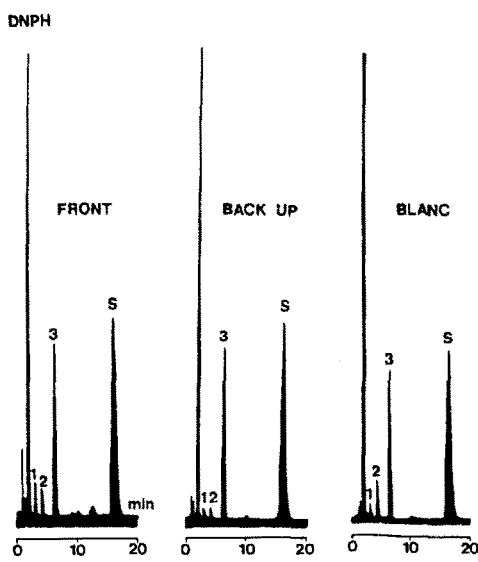


Fig. 3: Echantillon et blanc Sep-PAK C₁₈

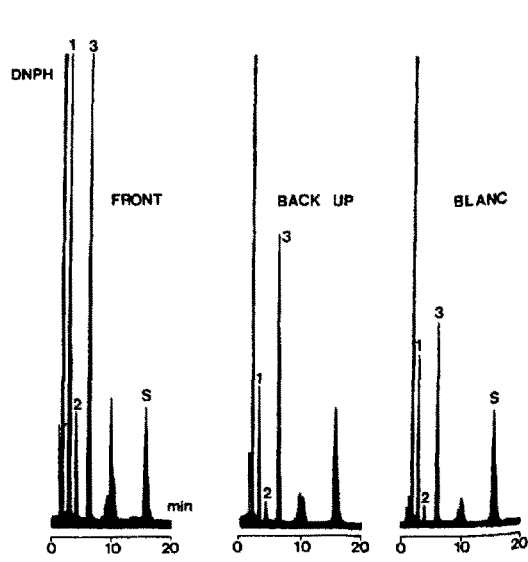


Fig. 4: Echantillon et blanc XAD-2

1 Formald.; 2 Acétald.; 3 Acétone; 4 Propionald.; 5 Acroléine; 6 Crotonald.; 7 n-Butyrald.; 8 Benzald.; S Cyclohexanone

Au réfrigérateur et à l'abri de la lumière, les cartouches et les tubes imprégnés se conservent plus de 3 semaines et les dérivés prélevés plus de 2 mois sans changement décelable.

Le tableau I réunit quelques exemples de situations réelles. On remarque l'influence du tabagisme sur les teneurs en acétaldéhyde et l'association bois aggloméré/formaldéhyde dans un atelier de débit de bois. L'exemple de la caravane illustre une confusion possible avec des panneaux agglomérés, absents dans ce modèle, résultant d'une fuite de désinfectant.

Tableau I : Exemples de situations réelles
(Concentration en µg/m³)

Situation	Formald.	Acétald.
<u>Postes fixes, 8h</u>		
Bureau 20 m ³ , ouvert	33	5
idem fermé, 1 cigarette/h	42	91
Débit de bois (Do It Yourself)	140	19
Caravane, fermée 50 j. au repos	230	6
<u>Prélèvements personnels</u>		
Postier en voiture (distribution) non-fumeur, 3 h	40	2
Conducteur voiture fermée, 3 cigarettes, 1 h 30	67	132

Conclusions et perspectives

Deux substrats de prélèvement compatibles avec les atmosphères peu contaminées ont été validés par génération dynamique.

L'analyse par HPLC isocratique convient au dosage des premiers termes de la série à l'échelle de 100 ng/ml d'extrait. Une méthode plus sélective pour les autres aldéhydes est en préparation.

Dans son principe et après élimination des derniers obstacles, cette méthode promet d'être pleinement adaptée aux besoins de la pratique.

- [1] FUNG K., SWANSON R.D., GROSJEAN D., 74th Annu. Meet. Air Pollut. Control Assoc., Paper 81-47.1, 1981
- [2] KUWATA K. et al., Anal. Chem. 55, 2013-2016 (1983)
- [3] LIPARI F., SWARIN S.J., J. Chromatogr. 247, 297-306 (1982)

Résumé : Une méthode de dosage des aldéhydes par formation des 2,4-dinitrophénylhydrazones sur adsorbants solides et analyse par HPLC/UV avec standard interne a été testée en laboratoire par génération dynamique et appliquée à quelques situations réelles. Le dispositif convient à l'échantillonnage personnel.

Zusammenfassung : BESTIMMUNG VON ALDEHYDEN IN DER LUFT
Eine Methode zur Bestimmung von Aldehyden durch Bildung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone auf festen Adsorbentien und anschließende HPLC/UV-Analyse mit internem Standard wurde im Labor durch dynamische Generation geprüft und in einigen Alltagssituationen eingesetzt. Die Probenahme ist für das "personal sampling" geeignet.

Summary : DETERMINATION OF ALDEHYDES IN AMBIENT AIR
A method for the determination of aldehydes involving the formation of their 2,4-dinitrophenylhydrazones on solid adsorbents and subsequent HPLC/UV analysis with internal standard was tested with dynamically generated samples and applied in a few real situations. The sampling train is suitable for personal sampling.