

Développement d'une nouvelle méthode analytique microfluidique pour la détection et le dosage du méthanal gazeux

Maud Guglielmino, Alaa Allouch, Pierre Bernhardt, Christophe A. Serra, et Stéphane Le Calvé

Résumé Cet article présente le développement d'une nouvelle méthode analytique colorimétrique basée sur un système microfluidique pour la détection du méthanal gazeux en air intérieur afin de répondre aux futures réglementations françaises. Le principe est basé sur deux étapes distinctes : la première consiste à piéger puis faire réagir rapidement le méthanal avec un agent dérivatif sélectif dans un écoulement annulaire ; la seconde réside dans sa détection colorimétrique (ou alternativement fluorimétrique) dans une cellule équipée d'un guide d'onde à cœur liquide. Actuellement, le rendement de piégeage du méthanal en solution aqueuse est d'environ 90 % et la limite de détection gazeuse est de l'ordre de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Des travaux sont en cours pour améliorer ces performances qui sont déjà très prometteuses.

Mots-clés Méthanal, air intérieur, colorimétrie, méthode analytique.

Abstract **Detection and quantification of airborne methanal: development of a novel microfluidic analytical method**

This paper presents the development of a novel colorimetric analytical method based on microfluidic technologies for the detection of airborne methanal concentrations requested by future recommendation in France. The working principle is based on two distinct steps: methanal uptake and reaction in an annular flow on the one hand and colorimetric (or fluorimetric) detection with liquid core waveguide on the other hand. The uptake yield of gaseous methanal in aqueous solution is around 90% and the detection limit in gas phase is about $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. These results are very promising and could still be improved in the near future.

Keywords Methanal, indoor air, colorimetry, analytical method.

Le méthanal est le polluant majeur de l'air intérieur compte tenu de ses multiples sources d'émission (matériaux, combustion, peinture, etc.). Plusieurs études ont montré que les concentrations de méthanal en air intérieur sont 2 à 15 fois plus élevées que celles mesurées en air extérieur ; elles varient typiquement de 10 à $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [1-3]. En outre, Marchand a montré que le méthanal est impliqué dans les maladies allergisantes, particulièrement pour les personnes asthmatiques [4]. Depuis 2004, le méthanal est considéré comme un composé cancérigène avéré pour l'Homme par l'Agence internationale de recherche contre le cancer [5]. Dès 2015, les réglementations françaises auront pour but de limiter à $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ les concentrations en méthanal dans les établissements recevant du public, puis à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2022 [6]. Au niveau européen, aucune réglementation n'existe concernant les établissements recevant du public.

Sur la base d'un précédent développement analytique et technologique mené au laboratoire [7], le but de ce travail est de développer une nouvelle méthode analytique de détection du méthanal, qui conserve précision (avec une limite de détection proche de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), sélectivité au méthanal et rapidité d'analyse (10 minutes), mais qui confère également une autonomie en réactifs suffisante pour réaliser des mesures de terrain sur de longues durées, typiquement un mois.

Résultats et discussion

La figure 1 présente le schéma de principe de la nouvelle méthode analytique développée. De nouvelles technologies, pour lesquelles un brevet a récemment été déposé [8], ont été développées pour le piégeage du méthanal et sa détection par fluorimétrie. L'étape concernant la réaction chimique a été étudiée en détail pour une meilleure compréhension ; elle reste actuellement inchangée.

Focus sur la réaction chimique

La réaction de Hantzsch [9] entre l'acétylacétone et le méthanal produisant la

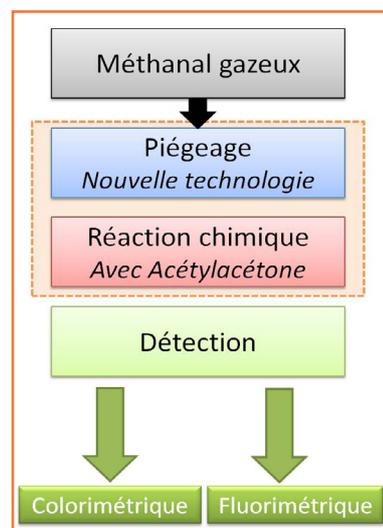


Figure 1 - Schéma de principe de la méthode analytique microfluidique du méthanal gazeux.

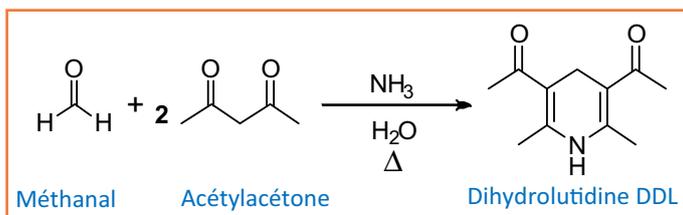


Figure 2- Réaction de Hantzsch entre le méthanal et l'acétylacétone produisant la DDL.

Tableau - Récapitulatif des conditions expérimentales et des constantes de vitesse entre l'acétylacétone et différents aldéhydes : méthanal, glyoxal, éthanal et hexanal.

Aldéhyde	T (°C)	[Aldéhyde] (mol·L ⁻¹)	[Acétylacétone] (mol·L ⁻¹)	k (± Δk) (L ² ·mol ⁻² ·s ⁻¹)
Méthanal	65	3,35 × 10 ⁻⁵	2,00 × 10 ⁻²	94 ± 5
Glyoxal	65	4,00 × 10 ⁻⁴	8,00 × 10 ⁻²	0,031 ± 0,002
Éthanal	65	3,16 × 10 ⁻⁴	8,00 × 10 ⁻²	0,016 ± 0,001
Hexanal	65	3,26 × 10 ⁻⁴	8,00 × 10 ⁻²	0,009 ± 0,001

3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine (DDL) est représentée en figure 2.

Une étude cinétique réalisée à différentes températures (de 40 à 65 °C) a permis d'extraire des informations importantes relatives à cette réaction. En effet, la réaction est complète en près de 80 s à 65 °C, qui est la température optimale. Les constantes de vitesses k ont pu être déterminées à partir des droites de pseudo-premier ordre pour les différentes températures et $k = 94 \pm 5 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour 65 °C. La représentation d'Arrhénius nous a permis de déterminer l'énergie d'activation $E_a = 76 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Sélectivité de l'acétylacétone

Trois autres aldéhydes – l'éthanal et l'hexanal (présent en quantité significative dans l'air intérieur) ainsi que le glyoxal (dissolution très rapide dans l'eau [10]) – ont été testés afin d'étudier la sélectivité de l'acétylacétone vis-à-vis du méthanal. Le tableau présente les constantes de vitesse des différents aldéhydes avec l'acétylacétone et montre qu'aucune interférence avec les autres aldéhydes n'est possible au regard de leurs constantes de vitesse très faibles (plus de mille fois inférieures à celle du méthanal) et du temps de réaction très court.

Performances analytiques de la méthode

Finalement, la combinaison des différentes étapes permet de réaliser une calibration gazeuse sur une gamme de concentration de méthanal variant de 0 à 150 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (figure 3) et ainsi de déterminer le rendement de piégeage du méthanal. Ce dernier est élevé avec une valeur de $88 \pm 12 \%$ et la limite de détection obtenue est de $1,6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, soulignant le potentiel très prometteur de cette nouvelle méthode analytique.

Conclusions

Une nouvelle méthode analytique colorimétrique, basée sur trois étapes clés, pour la détection en temps réel du méthanal gazeux a été développée. Ainsi, le piégeage et la réaction chimique ont été combinés en une seule étape favorisant un temps total d'analyse réduit. L'utilisation d'une nouvelle technologie pour le piégeage donne des résultats

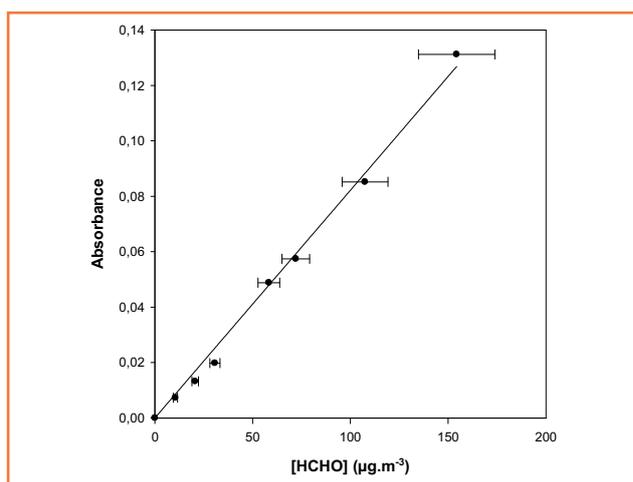


Figure 3 - Calibration du méthanal gazeux - évolution de l'absorbance en fonction des concentrations de méthanal.

Les barres d'erreurs des concentrations de méthanal gazeux correspondent aux incertitudes liées à la génération des concentrations par la source de méthanal.

prometteurs avec un rendement de piégeage d'environ 90 % et une limite de détection proche de $1,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Cette nouvelle méthode analytique a significativement augmenté l'autonomie des réactifs puisque 100 mL permettent de réaliser près de 20 000 analyses contre seulement quinze avec le précédent instrument.

Les auteurs remercient l'Ademe et la région Alsace, qui ont financé ce travail dans le cadre de la thèse de Maud Guglielmino, REALISE, le programme PRIMEQUAL, OSEO (projet MINI FORMALAIR A1106007) et l'ANR (projet CAPFEIN, ANR-11-ECOT-0013).

Références

- [1] Wang B., Lee S.C., Ho K.F., Characteristics of carbonyls: concentrations and source strengths for indoor and outdoor residential microenvironments in China, *Atmos. Environ.*, **2007**, *41*, p. 2851.
- [2] Gilbert N.L., Guay M., Gauvin D., Dietz R.N., Chan C.C., Lévesque B., Air change rate and concentration of formaldehyde in residential indoor air, *Atmos. Environ.*, **2008**, *42*, p. 1336.
- [3] Wang X., Wang H., Wang S., Ambient formaldehyde and its contributing factor to ozone and OH radicals in a rural area, *Atmos. Environ.*, **2010**, *44*, p. 2074.
- [4] Marchand C., *Incidence des teneurs en aldéhydes mesurées dans l'air intérieur et extérieur sur des patients sujets à l'asthme*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2005**.
- [5] IARC, *Overall evaluation of carcinogenicity to humans, formaldehyde [50-00-0]*, The IARC monograph series, **2004**, vol. 88.
- [6] Décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public, *Journal Officiel*, 4 déc. **2011**, n° 281, p. 20530.
- [7] Le Calvé S., Zheng W.Y., Ponche J.L., Bernhardt P., *Device and method for determining the concentration of a compound in an aqueous or gaseous phase*, Brevet français WO2010142908, **2012**.
- [8] Le Calvé S., Allouch A., Bernhardt P., Guglielmino M., Serra C.A., *Dispositif microfluidique pour l'analyse de polluants en écoulement*, Brevet français FR 1450294, **2014**.
- [9] Eisner U., Kuthan J., Chemistry of dihydropyridines, *Chem. Rev.*, **1972**, *72*, p. 1.
- [10] Ip H.S.S., Huang X.H.H., Yu J.Z., Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid, *Geophysical Research Letters*, **2009**, *36*, p. L01802.



M. Guglielmino

Maud Guglielmino (auteur correspondant) est doctorante, Alaa Allouch, post-doctorant, Pierre Bernhardt, ingénieur de recherche, Christophe A. Serra, professeur, et Stéphane Le Calvé, chargé de recherche, à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), Université de Strasbourg*.

Maud Guglielmino a reçu le **prix de la Fondation de la Maison de la Chimie pour sa communication orale** lors du Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (Paris, 4-6 décembre 2013).

* ICPEES, UMR 7515 CNRS/Université de Strasbourg, 1 rue Blessig, F-67084 Strasbourg. Courriel : maud.guglielmino@etu.unistra.fr