

Méthode analytique

Détermination du formaldéhyde dans l'air par HPLC-UV (dosimétrie UME_x)

Responsable technique de la méthode

Pierre-Luc Cloutier, M. Sc., chimiste

Personne(s) ayant contribué à la présente version de cette méthode

Simon Aubin, M. Sc., chimiste, CIH, ROH

Josée Poulin, B. Sc., technicienne de laboratoire

MÉTHODES DE
LABORATOIRES

MA-357

Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information. Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle. Les méthodes d'analyses ou d'étalonnage sont celles mises au point ou retenues par l'IRSST pour l'exécution de ses différents mandats. Elles peuvent requérir l'utilisation de matériels, d'opérations ou d'équipements dangereux. Ces méthodes n'ont pas pour but de mentionner tous les problèmes de sécurité associés avec leur utilisation. C'est la responsabilité de l'utilisateur d'établir les pratiques de santé et de sécurité appropriées. L'utilisation des données incluses dans ces méthodes se fera aux seuls risques de l'utilisateur : l'IRSST se dégage de toute responsabilité relative aux erreurs ou aux dommages qui découleraient de telle utilisation et de telle application. Les hyperliens qui apparaissent dans ce document ont été validés au moment de la publication.

Cette publication est disponible en version PDF sur le site Web de l'IRSST.

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2021
ISBN : 978-2-89797-162-5

Lorsque imprimé, ce document est non contrôlé.
SVP vous référer au document disponible sur support informatique

No. Révision : 3 - Date de diffusion: 2021-04-14

SUBSTANCE	CAS	NORMES ¹ (VALEUR PLAFOND ²)
Formaldéhyde	50-00-0	2 ppm 3,0 mg.m ⁻³

¹ Règlement sur la santé et la sécurité du travail

² Valeur plafond

APPLICABILITÉ

Formaldéhyde dans l'air.

Domaine : 0,3 à 7,5 µg/dosimètre

Remarque : Le volume de prélèvement correspond au temps de prélèvement multiplié par la constante de diffusion à température et pression normales i.e. à TPN (28,6 mL/min).

Coefficient de détermination (r^2) ≥ 0,990

LIMITATIONS ET INTERFÉRENCES

Des interférences chromatographiques peuvent être observées lors de l'utilisation de cette méthode. Il peut s'agir alors de composés captés par le média collecteur, soit le dosimètre passif, qui interfèrent avec le formaldéhyde-DNPH dont le dosimètre est imprégné, suite au prélèvement en zone respiratoire. Les interférences peuvent être dues à des composés carbonyles (aldéhydes et cétones) réagissant avec le 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). Il arrive qu'une présence indésirable de formaldéhyde puisse être déterminée sur les dosimètres UMEEx 100 suite à leur réception du fournisseur. Une vérification de la qualité doit donc être effectuée sur ceux-ci avant l'utilisation du matériel pour échantillonnage.

Plusieurs stratégies permettent d'éliminer ou de diminuer ces interférences. Les stratégies principales utilisées dans cette méthode d'analyse pour diminuer ou éliminer les interférences sont :

- ▶ l'appariement de la composition (matrice) des solutions d'étalonnage et celle des solutions d'échantillon;
- ▶ l'utilisation d'un témoin lors du prélèvement;

Il est important de considérer tout élément pertinent lors du prélèvement afin de cibler les interférences le plus efficacement possible avant le traitement de l'échantillon et l'interprétation des résultats.

Il peut s'avérer qu'une interférence soit impossible à résoudre, causant une sous-estimation ou une surestimation du résultat. Une note au rapport est alors émise à cet effet.

PRÉLÈVEMENT

1) Système d'échantillonnage

Média	Dosimètre passif imprégné de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH), SKC UME _x 100
-------	--

Consigne : Un dosimètre-témoin provenant du même lot doit être prévu lors de l'échantillonnage sur le terrain.

2) Conditions de prélèvement recommandées

Constante de diffusion : 28,6 mL.min⁻¹
Temps d'échantillonnage minimal : 15 min (ce qui correspond à un volume d'échantillonnage de 0,429 L)
Temps d'échantillonnage maximal : 8 heures (ce qui correspond à un volume d'échantillonnage de 13,7 L)
Capacité maximale : 29 µg/dosimètre
% Humidité relative (HR) recommandée : entre 10 et 80 %
Température recommandée : entre 10 °C et 30 °C
Concentration d'ozone maximale dans l'air : 0,5 ppm

3) Durée de conservation testée et validée des échantillons

À 4 °C à l'abri de la lumière, 3 semaines après le prélèvement.

4) Entreposage du matériel

À 4 °C à l'abri de la lumière. Conservation du dosimètre selon la date d'expiration du fournisseur (~ 12 mois).

5) Détails

Placer le dosimètre passif dans la zone respiratoire du travailleur et glisser le couvercle vert en position ouverte. Le prélèvement débute dès l'ouverture du couvercle vert du dosimètre.

Procéder à l'échantillonnage selon les conditions de prélèvement recommandées.

Après l'échantillonnage, refermer le couvercle vert du dosimètre et bien l'emballer dans un sac d'aluminium pour l'expédition.

Tous les échantillons doivent être conservés au réfrigérateur (~ 4 °C) et à l'abri de la lumière en attendant leur envoi au laboratoire.

Pour plus d'information sur l'échantillonnage, se référer au *Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail*

Commentaires :

Les conditions pour les prélèvements sont des conditions recommandées. Elles peuvent être modifiées en cas de besoin. La constante de diffusion est valide si les conditions recommandées de prélèvement sont respectées. Aucun ajustement pour l'humidité et la température n'est effectué si les conditions sont différentes qu'à TPN tel que recommandé par le fabricant. Une concentration d'ozone dans l'air supérieure à 0,5 ppm peut mener à une sous-estimation de la concentration de formaldéhyde dans l'air. Le dérivé formé et composé de la formaldéhyde et du DNPH est sensible à la lumière. Il est donc crucial que les échantillons soient conservés à l'abri de la lumière. Enfin, la présence importante de composés carbonyles peut aussi conduire à la saturation du média d'échantillonnage et sous-estimer le prélèvement du formaldéhyde dans l'air.

RÉACTIFS ET ÉTALONS

- Formaldéhyde- DNPH, 100 µg/mL en formaldéhyde, (CAS 1081-15-8)
- Acétontrile, grade HPLC ou supérieur, (CAS 75-05-8)
- Eau déminéralisée, grade HPLC ou supérieur

APPAREILLAGE ET MATÉRIEL

- Pincés avec pointes inertes pour la manipulation des filtres
- Fioles jaugées de volume approprié munies de bouchons étanches pour préparation de solutions étalons ou de contrôles
- Seringues jaugées en verre de volume approprié pour préparation de solutions étalons ou de contrôles
- Filtres Millex PTFE (0,22 µm, 13 mm)
- Seringues de polypropylène de 3 mL
- Vials de verre de 3,5 mL
- Colonne chromatographique : ODS2, 5 µm, 150 mm x 4,6 mm D.I., ou l'équivalent
- Chromatographe liquide haute performance (HPLC) avec détecteur UV
- Agitateur mécanique tel que de type *Eberbach*
- Dosimètres imprégnés de DNPH, UMEEx 100, du fournisseur SKC

Commentaires : Une colonne chromatographique et un chromatographe équivalents peuvent être utilisés. Des ajustements chromatographiques peuvent être nécessaire.

PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Nombre d'étapes de préparation : 2

Étape 1	Lors de la réception d'un nouvel arrivage de dosimètres du fournisseur, un dosimètre du nouveau lot reçu est analysé tel que décrit dans les sections <i>Préparation de l'analyse</i> et <i>Conditions analytiques</i> .
Étape 2	Pour que le nouveau lot de dosimètre soit considéré acceptable pour un échantillonnage, la quantité détectée en formaldéhyde-DNPH doit être inférieure à 0,5 fois la valeur minimale rapportée (VMR).

PRÉPARATION DE L'ANALYSE

Nombre d'étapes de préparation : 6

Étape 1	Placer les rubans des dosimètres échantillonnés et les trappes dans des vials séparés de 3,5 mL.
Étape 2	Ajouter 3 mL d'acétonitrile dans chacun des vials.
Étape 3	Désorber environ 1 minute en déposant les vials sur un agitateur mécanique.
Étape 4	Filtrer la solution résultante avec une seringue munie d'un filtre de PTFE de 0,22 µm.
Étape 5	Transférer une aliquote dans un vial pour chacun des échantillons filtrés.
Étape 6	Injecter 10 µL de chaque aliquote sur HPLC-UV à 365 nm.

Commentaires :

Les échantillons de contrôle qualité (CQ) et les étalons sont préparés en utilisant des lots différents de formaldéhyde-DNPH. Un ruban imprégné de DNPH d'un dosimètre UME_x 100 est ajouté à chaque solution de formaldéhyde-DNPH servant à l'étalonnage et aux contrôles qualité et puis, chacune est désorbée tel qu'indiqué dans la section préparation des échantillons. Les rubans des trappes (témoin) sont identifiés d'un cercle, comparativement aux rubans qui ont été échantillonnés.

CONDITIONS ANALYTIQUES

Technique analytique :	Chromatographe liquide haute performance
Détecteur :	UV 365 nm
Pompe :	Quaternaire
Colonne/Température :	CSC-Select, ODS-2, 5 µm, 150 mm X 4,6 mm D.I. à 35 °C
Éluant :	Eau : Acétonitrile (35 :65, v/v)
Débit :	1,0 mL/min
Volume d'injection :	10 µL
Temps de rétention :	2,5 minutes

Note : Le temps de rétention est donné à titre indicatif seulement dû aux variations qui peuvent survenir quant au choix du système chromatographique et/ou de la colonne chromatographique utilisée. Le système utilisé lors de l'élaboration de la méthode est le modèle Alliance de la marque Waters. Le temps de rétention devrait être confirmé par l'injection d'un étalon concentré de formaldéhyde-DNPH.

ÉTALONNAGE

La concentration de l'échantillon est déterminée par une équation de type linéaire tel qu'indiqué ici-bas :

$$Surface = A(\mu g) + B$$

Commentaires :

La concentration du formaldéhyde déterminée dans l'échantillon doit se situer dans le domaine de l'étalonnage de la méthode analysée. S'il s'avère que la concentration de formaldéhyde dans l'échantillon est supérieure à la concentration la plus élevée de ce domaine, une dilution appropriée de l'échantillon est effectuée, puis l'analyse est réalisée de nouveau en tenant compte du facteur de dilution lors des calculs.

CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Calcul de la concentration de l'élément considéré pour l'échantillon d'air :

$$\mu g = \frac{Surface - B}{A}$$

Où :

μg = Quantité de l'élément dans le dosimètre échantillonné, en $\mu g/\text{dosimètre}$
Surface = Intégration de l'aire du pic de formaldéhyde-DNPH
A, B = Facteurs obtenus de la droite d'étalonnage de type linéaire

$$[\mu g/m^3] = \frac{\mu g}{V}$$

Où :

$\mu g/m^3$ = Concentration de l'élément dans l'échantillon d'air, en $\mu g/m^3$
 μg = Quantité de l'élément dans le dosimètre échantillonné, en $\mu g/\text{dosimètre}$
V = Volume en m^3

Commentaires : Une quantité de formaldéhyde DNPH est généralement observée dans les dosimètres UMEEx 100, même dans les trappes. Toutefois, cette contamination est vérifiée lors de la réception d'un nouveau lot de dosimètre du fournisseur avant l'expédition du matériel d'échantillonnage aux clients.

VALIDATION

Remarque : Ces données de validation représentent la performance de la méthode au moment de sa publication. Pour les valeurs à jour de certaines données, consulter le site Web de l'IRSST.

Limite de détection et Limite de quantification

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	LIMITE DE DÉTECTION ($\mu g.\text{dosimètre}^{-1}$)	LIMITE DE QUANTIFICATION ($\mu g.\text{dosimètre}^{-1}$)
Formaldéhyde	0,03	0,1

Précision (Fidélité)

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	RÉPLICABILITÉ (%)	RÉPÉTABILITÉ (%)
Formaldéhyde	0,7	1,6

Justesse

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	JUSTESSE (%)
Formaldéhyde	92,6

Récupération

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	RÉCUPÉRATION (%)
Formaldéhyde	114

Incertitude analytique

Remarque : Ces données représentent la performance de la méthode au moment de sa publication. Pour les valeurs d'incertitude analytique à jour, consulter le site Web de l'IRSST.

L'incertitude de mesure analytique (CV_a) de la méthode est déterminée à partir de résultats individuels obtenus sur des échantillons soumis à l'ensemble de la procédure analytique. Celle-ci ne tient pas compte d'un seuil de probabilité (95 %, par exemple), ni de la contribution de l'incertitude associée à l'échantillonnage.

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	CV _a (%)
Formaldéhyde	1,5

Pour information supplémentaire sur la détermination des incertitudes, se référer au *Document explicatif pour éléments de validation de méthodes*, I-G-041, de la Direction des laboratoires de l'IRSST.

RÉFÉRENCES

- Drolet, D. et Beauchamp, G. (2012). *Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail* (Guide technique n° T-06). Montréal, QC: IRSST. Tiré de <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PublRSST/T-06.pdf>
- Drolet, D. et Bisson, M. F. (2002). *Guide d'utilisation des dosimètres passif 3M* (Guide technique). Tiré de <https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PublRSST/guide3M.pdf>
- Levin, J. O., Lindahl, R. et Andersson, K. (1986). A passive sampler for formaldehyde in air using 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated glass fiber filters. *Environmental Science & Technology*, 20(12), 1273-1276. doi: 10.1021/es00154a015
- Loi sur la santé et la sécurité du travail*, RLRQ, c. S-2.1.
- Occupational Safety and Health Administration. (2005). *Formaldehyde (diffusive samplers)* (Méthode n° 1007). Washington, DC: OSHA. Tiré de <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/mdt/mdt1007/1007.pdf>
- Règlement sur la santé et la sécurité du travail*, c. S-2.1, r. 13.
- SKC. (s.d.). Operating instructions: UME_x 100 Passive Sampler for Formaldehyde, Cat. No. 500-100. Eighty Four, PA: SKC.
- Uchiyama, S., Inaba, Y. et Kunugita, N. (2011). Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography B*, 879(17-18), 1282-1289. doi: 10.1016/j.jchromb.2010.09.028