

Méthode analytique

Détermination du formaldéhyde dans l'air par HPLC-UV

Responsable technique de la méthode

Pierre-Luc Cloutier, M. Sc., chimiste

Personnes ayant contribué à la présente version de cette méthode

Marielle Carrier, technicienne de laboratoire

Catherine Choinière, B. Sc., technicienne de laboratoire

MÉTHODES DE
LABORATOIRES

MA-400



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 : 978-2-89797-048-2

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

No. Révision : 1 - Date de diffusion: 2021-11-04

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

No. Révision : 1 - Date de diffusion: 2021-11-04

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 haute sensibilité.

Domaine : 0,15 à 15,0 µg / tube

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 de composés captés par le média collecteur lors du prélèvement en zone respiratoire, soit le tube contenant de la silice imprégnée de DNPH, qui interfèrent avec le formaldéhyde lors de l'analyse. Ces interférences peuvent être dues à des composés carbonylés (aldéhydes et cétones) réagissant avec le 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). Il arrive qu'une présence indésirable de formaldéhyde puisse être déterminée sur le matériel d'échantillonnage suite à leur réception du fournisseur. Une vérification de la qualité doit donc être effectuée sur ce matériel avant son utilisation 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	Tube de silice imprégné de DNPH + KI 150 mg / 300 mg / 1500 mg, 8 X 115 mm
-------	--

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

2) Conditions de prélèvement recommandées

Débit recommandé : 0,5 L.min⁻¹

Volume minimal : 7,5 L (15 min)

Volume maximal : 30 L (60 min)

3) Durée de conservation testée et validée des échantillons

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

4) Entreposage du matériel

À -20 °C et à l'abri de la lumière. Conservation du tube selon la date d'expiration du fournisseur.

5) Détails

Casser les deux extrémités du tube de verre. Assembler le tube dans la direction désignée avec de la tubulure en plastique, avec la pompe, et placer le tube dans la zone respiratoire du travailleur.

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

Après l'échantillonnage, refermer les extrémités du tube avec les bouchons rouges fournis. Emballer et expédier les échantillons dans une glacière au laboratoire, à l'abri de la lumière.

Tous les échantillons doivent être conservés au réfrigérateur (~ 4 °C).

Pour plus d'information sur l'échantillonnage, se référer au *Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail*¹

Commentaires :

Les conditions pour les prélèvements sont des conditions recommandées. Elles peuvent être modifiées en cas de besoin. Le dérivé formé et composé de formaldéhyde et du DNPH est sensible à la lumière. Il est donc crucial que les échantillons soient conservés à l'abri de la lumière.

RÉACTIFS ET ÉTALONS

- Formaldéhyde-DNPH, 100 µg/mL en formaldéhyde (CAS 1081-15-8)
- Acétonitrile, grade LCMS 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 : ODS-2, 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*
- Tube de silice imprégné de DNPH + KI 150 mg / 300 mg / 1500 mg, 8 X 115 mm, 226-120 du fournisseur SKC

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

PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Nombre d'étapes de préparation : 2

Étape 1	Lors de la réception d'un nouvel arrivage de tubes du fournisseur, un tube du nouveau lot reçu est analysé comme décrit dans les sections <i>Préparation de l'analyse</i> et <i>Conditions analytiques</i> .
Étape 2	Pour que le nouveau lot de tubes 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	Casser les tubes et placer les sections avant (300 mg) et arrière (150 mg) des tubes dans des vials séparés de 3,5 mL.
Étape 2	Ajouter 3 mL d'acétonitrile dans chacun des vials.
Étape 3	Désorber environ une 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. L'équivalent d'une section avant de silice imprégné de DNPH (300 mg) est ajouté à chaque solution de formaldéhyde-DNPH servant à l'étalonnage et aux contrôles qualité et puis, chacune est désorbée comme indiqué dans la section préparation des échantillons.

CONDITIONS ANALYTIQUES

Technique analytique :	Chromatographe liquide haute performance
Détecteur :	UV 365 nm
Pompe :	Quaternaire
Colonne/Température :	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* et la colonne est de la marque *CSC-Select*. 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 comme indiqué ici-dessous :

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

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 tube échantillonné, en $\mu g/tube$
- 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 tube échantillonné, en $\mu g/tube$
- V = Volume en m^3

Commentaires : Une quantité négligeable de formaldéhyde-DNPH est généralement observée dans le média d'échantillonnage. Toutefois, cette contamination est vérifiée lors de la réception d'un nouveau lot de tubes 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 ($\mu g.tube^1$)	LIMITE DE QUANTIFICATION ($\mu g.tube^1$)
Formaldéhyde	0,02	0,06

Précision (Fidélité)

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	RÉPLICABILITÉ (%)	RÉPÉTABILITÉ (%)
Formaldéhyde	1,5	4,8

Justesse

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	JUSTESSE (%)
Formaldéhyde	98,2

Récupération

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	RÉCUPÉRATION (%)
Formaldéhyde	101

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	2,9

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

- ASTM. *D5197-16 Standard Method for Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl compounds in Air (Active Samper Methodology)*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States:
- Drolet, D. et Beauchamp, G. (2012). *Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail - Guide technique T-06*. Montréal : Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, . Tiré de <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/T-06.pdf>
- Ho, S. S. H., Ho, K. F., Liu, W. D., Lee, S. C., Dai, W. T., Cao, J. J. et Ip, H. S. S. (2011). Unsuitability of using the DNPH-coated solid sorbent cartridge for determination of airborne unsaturated carbonyls. *Atmospheric Environment*, 45(1), 261-265. doi: doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.042
- Loi sur la santé et la sécurité du travail. L.R.Q., Chapitre S-2.1.* (2018). Tiré de <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/showdoc/cs/S-2.1>
- National Institute for Occupational Hygiene (NIOSH). (2003). Formaldehyde - 2016. (2). Tiré de <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2016.pdf>
- Règlement sur la santé et la sécurité du travail, Chapitre S-2.1, r. 13.* (2018). : . Tiré de <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/showdoc/cr/S-2.1.%20r.%2013>
- S. Herrington, J. et D. Hays, M. (2012). Concerns regarding 24-h sampling for formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)-coated solid sorbents. *Atmospheric Environment*, 55 179-184.
- 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](https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.09.028)