



HAL
open science

Développement d'un capteur sub-ppb miniaturisé pour la mesure du formaldéhyde gazeux en air intérieur

R. Dagnelie, F. Lepetit, F. Piuzzi, D. Porterat, T.-H. Tran-Thi

► To cite this version:

R. Dagnelie, F. Lepetit, F. Piuzzi, D. Porterat, T.-H. Tran-Thi. Développement d'un capteur sub-ppb miniaturisé pour la mesure du formaldéhyde gazeux en air intérieur. *Pollution Atmosphérique: climat, santé, société*, 2009, 202, pp.179-191. 10.4267/pollution-atmospherique.1126 . hal-00404388

HAL Id: hal-00404388

<https://hal.science/hal-00404388v1>

Submitted on 4 Oct 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Développement d'un capteur sub-ppb miniaturisé pour la mesure du formaldéhyde gazeux en air intérieur

Romain DAGNELIE*, Fabien LEPETIT**, François PIUZZI*,
Dominique PORTERAT*, Thu-Hoa TRAN-THI*

Résumé

Le formaldéhyde, polluant ubiquiste de l'air intérieur d'origine anthropique est un cancérigène certain chez l'homme. Pour diverses applications telles que la surveillance de l'exposition des travailleurs ou la mesure de l'émission de divers matériaux de construction (bois, mousses d'isolation, résines), de nombreuses méthodes de mesure ont été développées. Cependant, la quantification de la teneur en formaldéhyde dans l'air est loin d'être aussi facile que celle d'autres polluants, du fait des faibles concentrations rencontrées (1-100 ppb) et de la présence de nombreux interférents. Cet article dresse un rapide tableau, non exhaustif, des techniques agréées et des technologies émergentes de mesure, et en particulier des capteurs chimiques mis au point au laboratoire Francis Perrin. Ces capteurs à base de matériaux nanoporeux solides, dopés de Fluoral-P permettent de piéger et de détecter en 5 minutes le formaldéhyde gazeux dans une large gamme de concentrations avec une sensibilité sub-ppb. Nous décrivons ici les propriétés de ces capteurs en fonction de nombreux paramètres tels que le taux de dopage, le taux d'humidité, la température et la présence d'interférents, ainsi que les performances obtenues à ce jour.

Mots clés

Capteur chimique. Formaldéhyde. Fluoral-P. Matrice nanoporeuse. Sol-Gel. Fluorescence. Qualité de l'air.

Abstract

Formaldehyde is an ubiquitous indoor air pollutant, known to be carcinogenic to humans. Numerous methods of detection have been developed for various applications such as the protection of directly exposed workers at workplace or the control of the emission of construction materials (wood, insulation foams, and resins). However, the quantification of formaldehyde level is far from being easy in comparison with the other indoor air pollutants because of its low concentration (1-100 ppb) and the presence of many chemical interferents. This article is a quick survey of methods that are commercially available or still under development in laboratories. In particular, we will focus on chemical sensors that are developed in the Francis Perrin Laboratory. These sensors, based on solid nanoporous thin films doped with Fluoral-P, allow to achieve a fast trapping and detection (5 min) of formaldehyde over a wide range of the pollutant concentration with a sub-ppb sensitivity. The effect of relevant parameters such as the concentration of the probe molecule, the relative humidity, the temperature and the presence of interference on the properties of the sensor will be described and discussed.

Keywords

Chemical sensor. Formaldehyde. Fluoral-P. Nanoporous matrices. Sol-Gel. Fluorescence. Air Quality.

* CEA-Saclay – DSM/IRAMIS/SPAM/Laboratoire Francis Perrin – URA CEA-CNRS 2453 – 91191 Gif-sur-Yvette Cedex – France – E-mail : romain.dagnelie@cea.fr

** CEA-Saclay – DSM/IRAMIS/SPAM/LUCA – URA CEA-CNRS 2453 – 91191 Gif-sur-Yvette Cedex – France.

1. Le formaldéhyde : enjeux sanitaires et socio-économiques

1.1. La thématique du formaldéhyde

La thématique de la qualité de l'air intérieur est devenue un enjeu majeur dans la politique de santé environnementale. La pollution de l'air se caractérise par un ensemble de polluants d'origine chimique (composés organiques volatils, particules fines, oxydes d'azote ou de carbone) et biologique (moisissures, acariens). Elle touche l'ensemble de la population, dont une grande partie passe en moyenne 80 % de son temps dans un habitat fermé (domicile, transport, école ou lieu de travail, commerces, etc.). Même si leur concentration est généralement faible, de l'ordre de quelques $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à quelques dizaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ces polluants peuvent influencer sur la santé de la population. Cependant les effets que pourrait induire une exposition chronique ne sont pas toujours bien connus.

Au cours de ces quinze dernières années, le constat d'un accroissement d'irritations des yeux et des voies respiratoires, ainsi que d'allergies, essentiellement chez les enfants, a incité les pouvoirs publics à mettre en place des campagnes de mesure pour connaître la composition chimique de l'air intérieur et l'exposition individuelle dans certains habitats spécifiques, telles que les écoles et les crèches. Les campagnes les plus récentes et les plus importantes en nombre d'habitats investigués, menées par l'Observatoire français de la qualité de l'air intérieur (OQAI, 2001-2004 et 2003-2005) et l'Institut national de l'environnement et des risques industriels (INERIS, 2000-2002), confirment les données collectées de façon sporadique depuis 1990. Ces données convergent et montrent la présence d'un polluant ubiquiste : le formaldéhyde (Tableau 1).

1.2. Les sources d'émission du formaldéhyde

Le formaldéhyde, appelé également méthanal ou aldéhyde formique (CH_2O), est un gaz incolore fortement irritant dont les sources d'émission sont nombreuses et variées. Dans l'air extérieur, il provient essentiellement des gaz d'échappement des véhicules et des imbrûlés des incinérateurs. Il est largement présent dans les matériaux de construction tels que les mousses isolantes (résines urée-formol), les panneaux de particules ou de bois agglomérés, la laine de verre ou de roche, dans les peintures, vernis et colles ou encore dans les textiles [4]. Ainsi dans l'air intérieur, le formaldéhyde est réémis par tous ces matériaux au cours du temps. On le trouve aussi dans les produits ménagers : détergents, savons, produits pour le bain, shampoings et dans les cosmétiques comme agent conservateur et antimicrobien. Dans un autre domaine, grâce à ses propriétés d'antibactérien puissant, il sert à la désinfection des locaux, à la stérilisation du matériel à usage médical et comme conservateur dans les morgues. Il est également présent dans la fumée de cigarette. La consommation annuelle française de formaldéhyde s'élevait à 100 000 tonnes en 2004 [5] et l'enquête SUMER de 2002 évalue à 193 000 le nombre de travailleurs exposés au formaldéhyde [6].

1.3. L'exposition au formaldéhyde et les valeurs de référence

L'exposition au formaldéhyde se fait principalement par inhalation et se traduit, pour des concentrations entre 1,25 et 3,75 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (1 à 3 ppm) dans l'air, par des irritations oculaires et respiratoires. Sur la base d'enquêtes épidémiologiques indiquant une relation significative entre l'exposition des travailleurs au formaldéhyde et l'apparition de cancers du nasopharynx, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a reclassé depuis le 15 juin 2004 le

Tableau 1.

Résultats des campagnes récentes de mesure du formaldéhyde de l'OQAI et de l'INERIS [1, 2, 3].

$1,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} = 1 \text{ ppb}$ (partie par billion) = 1 molécule sur 1 milliard de molécules d'air.

Results in recent campaigns of formaldehyde measurements carried out by the OQAI and INERIS.

$1,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} = 1 \text{ ppb}$ (parts per billion) = 1 molecule in a billion molecules in air.

Intervenant	Extérieur		Intérieur	
	Teneur ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Zone d'étude	Teneur ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Zone d'étude (nombre)
OQAI 2001-2004	2	urbaines péri-urbaines rurales	2-60 (moy. : 22)	Logements : cuisines (88)
	4		2-75 (moy. : 25)	Logements : chambres (88)
			13-67	Écoles maternelles et primaires (9)
OQAI 2003-2005	0,6-1,1		1,3-86,3 (moy. : 19,6)	Résidence principale : pièce principale (554)
Campagne INERIS 2000-2002	17	urbaine	60-116	École maternelle et primaire
	10	urbaine	60-110	Crèches
	10	urbaine	55-92	Crèches
	non déterminé	péri-urbaine	5-22	École primaire
	non déterminé	péri-urbaine	13-51	École primaire

formaldéhyde. Il appartient maintenant au groupe I des composés « cancérogènes certain pour l'homme » [7]. Des normes existent pour l'exposition au formaldéhyde en milieu professionnel (valeur moyenne d'exposition ou VME de $0,625 \text{ mg.m}^{-3}$ (0,5 ppm) sur huit heures et valeur limite d'exposition ou VLE de $1,25 \text{ mg.m}^{-3}$ (1 ppm) durant 15 minutes) [8]. Une réglementation récente impose la protection des travailleurs manipulant cette substance ou utilisant des procédés faisant appel au formaldéhyde [9]. Une réglementation spécifique existe également pour les mousses d'isolation et impose une concentration d'émission inférieure à $250 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ (200 ppb) dans une pièce d'habitation. En revanche, bien qu'il ait été montré, pour les sujets sensibles comme les enfants, qu'une exposition chronique à des concentrations supérieures à $75 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ (60 ppb) favorise l'apparition d'asthme et de bronchite [10], aucune réglementation n'existe actuellement pour la qualité de l'air intérieur. Des recommandations sont prodiguées par des organismes de santé. L'Organisation mondiale de la santé (OMS), dans ses directives pour la qualité de l'air, précise comme valeur guide de qualité, une limite d'exposition de $100 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ (80 ppb) pendant 30 minutes [11] et l'ATSDR (*Agency for Toxic Substance and Disease Registry*) propose pour une exposition chronique, une valeur toxicologique de référence de $10 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ (8 ppb) [12]. Plus récemment, l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET) propose des valeurs guides pour la qualité de l'air intérieur, avec une limite à $50 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ (40 ppb) sur deux heures et $10 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ (8 ppb) pour une exposition à long terme [13]. La prise de décision d'un changement de classification du formaldéhyde dans le groupe I des composés « cancérogènes avérés pour l'homme » est actuellement à l'étude au niveau européen.

2. Métrologie du formaldéhyde

2.1. Les systèmes disponibles dans le commerce

Alors qu'une telle décision impliquerait une modification des seuils d'exposition pour les travailleurs ainsi que l'établissement de normes pour la qualité de

l'air, un constat s'impose : s'il existe actuellement des appareils très sensibles sur le marché, ils sont volumineux, forts coûteux et d'une utilisation rarement aisée (Tableau 2).

Une méthode de mesure de la concentration en formaldéhyde gazeux proposée par *Ocean Optics* repose sur la mesure directe de l'absorbance du formaldéhyde. Le coefficient d'absorption de ce composé étant très faible, une cavité optique repliée de 25 m de long a été nécessaire, de même que l'établissement d'une banque de données spectrales car de nombreux polluants de l'air (NO_2 , SO_2 , O_3 , benzène, toluène, xylènes, mésitylène, phénol, acétaldéhyde, acétone, etc.) absorbent dans le domaine d'absorption du formaldéhyde (260-360 nm).

Pour les autres appareils, les méthodes de mesure comportent plusieurs étapes :

- une étape de pompage de l'air et de préconcentration des polluants (1 et 3) ;
- une étape d'extraction ou d'extraction/transformation des polluants (1 et 3) ;
- une étape de séparation et d'analyse par chromatographie gaz (1) ou liquide (4) afin de séparer les divers composants.

Il existe donc des appareils très précis pour la mesure du formaldéhyde. Ces divers appareils étant coûteux, la méthode de référence actuellement utilisée par tous les laboratoires d'analyse repose sur un échantillonnage actif ou passif avec l'utilisation de cartouches de silice imprégnées d'un réactif, la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) [14]. Lorsque de l'air est pompé au travers d'une cartouche (échantillonnage actif), la DNPH réagit avec tous les composés carbonyles (aldéhydes et cétones) en formant l'hydrazone correspondante. La sélectivité est alors obtenue en séparant par chromatographie en phase liquide les diverses hydrazones, dont celle correspondant au formaldéhyde. La fréquence de mesure est limitée par la durée minimale de pompage nécessaire à l'accumulation des produits (~ 1 h). De plus, cette analyse, souvent réalisée en différé, deux à trois semaines après l'échantillonnage, a un coût unitaire élevé de 50 euros.

Tableau 2.
Méthodes de mesure disponibles sur le marché.
Commercially available methods.

	Méthode	Seuil de détection	Temps	Prix	Société
1	Chromatographie gaz + préconcentrateur + méthaniseur + détecteur par ionisation de flamme	0,5 ppb	30 min	30 k€	Chromatotec
2	Mesure d'absorbance avec une cavité optique de 25 mètres	qq ppb	< 1 sec	35 k€	Ocean Optics
3	Barbotage du gaz + réactif liquide + mesure de fluorescence	0,05 ppb	30 min	40 k€	Aerolaser
4	Chromatographie liquide, précédée d'un pompage et préconcentration dans des cartouches de DNPH	2 μg total	Analyse différée	10 k€ 50 €	Supelco (1 mesure)

Cependant, des données instantanées sont importantes pour la connaissance de la qualité de l'air, notamment en matière de suivi de l'évolution spatio-temporelle du polluant et de la mise en évidence de pics de pollution. L'utilisation d'un appareil à lecture directe est aussi particulièrement utile pour diagnostiquer la position d'une source d'émission. De ces constats, il apparaît nécessaire d'alléger les procédures de mesure et le coût des appareils, notamment pour les mesures de la qualité de l'air. L'élaboration de systèmes de mesure « *in-situ* » rapides, peu encombrants et peu coûteux pourraient permettre de multiplier les sites de mesure, voire de mettre en place des outils de contrôle et de mesure systématique dans les crèches et écoles et dans certains lieux publics comme les bibliothèques, hôpitaux ou aéroports, etc.

2.2. Les systèmes proposés dans la littérature : état de l'art

2.2.1. Les méthodes colorimétriques

De nombreux systèmes colorimétriques sont actuellement à l'étude pour la détection du formaldéhyde. Ils sont basés sur la réaction en solution du formaldéhyde avec une molécule sonde (Figure 1) et diffèrent par leur mode de prélèvement. Dans un premier système, une goutte de solution contenant de l'hydralazine est en suspension au bout d'une tige en fer dans une enceinte contenant l'air à analyser. Le formaldéhyde, ayant un fort coefficient de solubilité dans l'eau, se dissout dans la goutte. Il réagit avec l'hydralazine pour former une molécule fluorescente, le Tri-P. La faible sensibilité obtenue (1 ppm) est due à la faible concentration de formaldéhyde dissous dans la goutte [15]. Dans une autre méthode, le formaldéhyde peut être solubilisé par barbotage d'un flux gazeux dans un milieu liquide contenant la pararosaniline. Le produit formé est analysé par absorption à 570 nm. La limite de détection est de 2,4 ppm [12]. Perez-Ruiz *et al.* [16] ont utilisé les propriétés de catalyseur du formaldéhyde pour accélérer la réaction d'oxydation du jaune d'acridine par l'ion bromate. En suivant la diminution de l'intensité de fluorescence du jaune d'acridine, ils peuvent détecter 800 ppm de formaldéhyde. Une autre technique utilise une réaction enzymatique ; la formaldéhyde-déshydrogénase est une enzyme qui

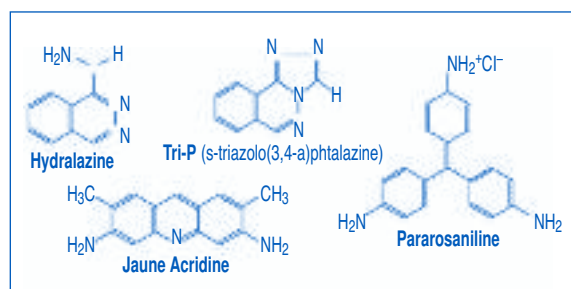


Figure 1.
Molécules sondes rapportées dans la littérature.
Molecular Probes from the literature.

catalyse la réaction d'oxydation du formaldéhyde par le dinucléotide adénine nicotinamide (NAD⁺). Cette réaction forme de l'acide formique et une molécule fluorescente, le NADH. Ce système permet de détecter une dizaine de ppb de formaldéhyde [17]. Cette liste non exhaustive montre que la plupart de ces méthodes, non sélectives vis-à-vis du formaldéhyde, ne sont pas suffisamment sensibles. D'autres alternatives comme les capteurs chimiques ont été également proposées.

2.2.2. Les capteurs chimiques

La dénomination de capteur chimique regroupe une grande diversité de capteurs, tous basés sur un même principe de fonctionnement schématisé dans la Figure 2. Le capteur est constitué d'une couche sensible (matériau organique ou inorganique) présentant des propriétés physico-chimiques particulières qui seront modifiées en présence du polluant. Ces propriétés particulières peuvent être intrinsèques au matériau choisi ou obtenues par l'incorporation de molécules sondes, capables d'interagir ou de réagir avec le polluant. En fonction de la sélectivité de l'interaction et de la réaction de la molécule sonde avec le polluant cible, le capteur sera plus ou moins sélectif.

Un transducteur permet ensuite de convertir cette interaction ou réaction en un signal mesurable, qui sera proportionnel à la quantité de polluant présent dans le milieu analysé. Le transducteur peut être piézo-électrique, électrochimique, optique, acoustique ou thermique. L'efficacité d'un tel capteur dépend des options choisies pour les différentes parties qui le constituent.

De nombreux capteurs chimiques de formaldéhyde sont rapportés dans la littérature [18]. Un système utilisant un cristal piézo-électrique recouvert d'une couche poreuse contenant de l'acide chromotrope a été décrit (Figure 3) [19]. Lorsque le formaldéhyde

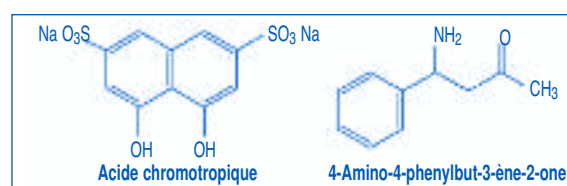


Figure 3.
Molécules sondes rapportées dans la littérature.
Molecular probes from the literature.

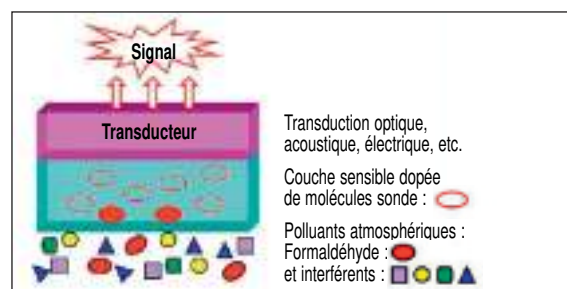


Figure 2.
Principe d'un capteur chimique.
Principle of chemical sensors.

réagit avec l'acide chromotropique, la fréquence de vibration du cristal varie proportionnellement à la quantité de produit formé. La limite de détection est de 500 ppb. Récemment, Suzuki *et al.* ont montré la formation de dérivés de lutidine à partir de la réaction du 4-amino-4-phenylbut-3-ène-2-one avec le formaldéhyde. Cette réaction peut être réalisée non seulement en solution, mais également sur du papier filtre de cellulose contenant un adsorbant, le silica gel imprégné du réactif [20]. La détection du dérivé de lutidine est réalisée par des mesures de réflectance car le papier filtre n'est pas transparent. Le système est dans ce cas sélectif et la sensibilité obtenue est de 5 ppb avec un temps de réponse de 15 minutes. La mesure est fiable pour des atmosphères contenant entre 30 et 70 % d'humidité relative et pour des températures comprises entre 5 et 35 °C, bien que cette dernière influe fortement sur la mesure.

3. Alternative proposée au laboratoire Francis Perrin

Les mesures systématiques de la qualité de l'air intérieur nécessitent un appareil pratique et miniature permettant d'atteindre des concentrations de l'ordre du ppb sur un temps court. Les verrous principaux pour une détection rapide de teneurs faibles en formaldéhyde sont la préconcentration des polluants, la sélectivité des molécules sondes et la mesure directe *in situ*. Il s'agit donc principalement de réduire l'étape de piégeage et de préconcentration du polluant et de trouver des molécules sondes spécifiques au polluant

cible. Enfin, le système doit être doté d'un dispositif de détection rapide. Ces considérations nous ont amenés à choisir les capteurs chimiques et à proposer de nouvelles stratégies pour répondre aux objectifs fixés.

3.1. Stratégies développées

3.1.1. La couche sensible : film mince de silicate nanoporeux dopé de molécules sondes

Pour piéger et concentrer de manière simple le polluant, nous avons utilisé comme couches sensibles des matrices nanoporeuses de polymères inorganiques ou hybrides organique-inorganiques à base de silicates ($-\text{SiO}_2-$). Ces polymères sont élaborés selon le procédé Sol-Gel. Ce procédé permet, à partir de réactifs en solution (Sol), d'obtenir à température ambiante des matrices rigides (Xérogel) poreuses (Figure 4). Selon les paramètres de synthèse (composition des ingrédients, pH), il est possible de maîtriser la distribution de la taille des pores de ces matériaux pour piéger sélectivement les polluants cibles. Ainsi, lorsque les diamètres des pores du matériau sont plus petits que 15 Å, les molécules de taille similaire à celle du benzaldéhyde, le plus petit des aldéhydes aromatiques, ne peuvent pas diffuser dans la couche sensible. Les molécules de formaldéhyde peuvent elles, être piégées dans le labyrinthe formé par les pores du matériau.

La simplicité de la mise en œuvre du procédé Sol-Gel pour l'élaboration et le dopage des films minces de silicates à partir d'alkoxydes de silicium ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) ainsi que le faible coût des matières premières rendent ces matériaux particulièrement attractifs. Ils offrent

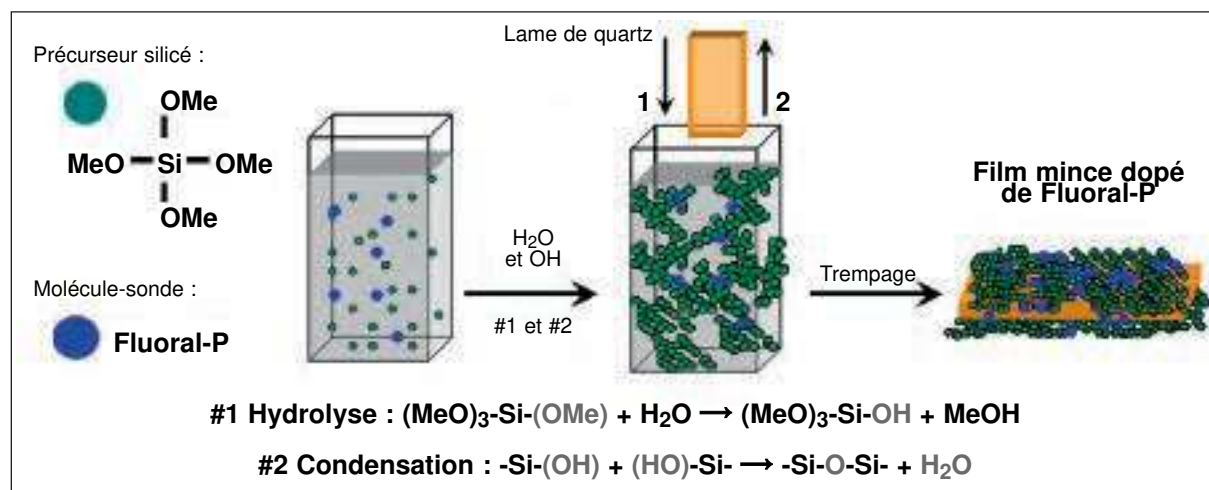


Figure 4.

Préparation de la couche sensible.

Le film mince de matériaux nanoporeux dopé de molécules sondes est préparé selon le procédé Sol-Gel. Les précurseurs sont mélangés et forment le Sol. L'hydrolyse des alcoxydes de silicium en silanols suivi d'une condensation en ponts siloxanes, transforme les monomères en un réseau tridimensionnel de polymères interconnectés. Ce réseau d'abord gélifié, puis solide, enrobe les molécules sondes. Par trempage d'un substrat dans le Sol encore visqueux, lors de la polymérisation, on obtient le film mince dopé de molécules sondes.

Elaboration of the active layer.

The thin nanoporous film doped with the probe molecule is elaborated following the sol-gel method. Precursors are mixed to form the Sol. Alkoxydes are hydrolysed in silanols, that condensate into siloxanes bridges. Then single precursors change in a three dimensional network of interconnected polymers. Thus, a jellification occurs, the sol becomes viscous and finally solid, trapping the probe molecule inside the network. The active layer can be deposit on substrates by dip-coating during the jellification step.

une grande surface spécifique d'adsorption (450 à $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) comparable à celle du charbon actif tout en étant transparents. Il est ainsi possible de piéger une grande quantité de formaldéhyde, de le concentrer puis de le détecter optiquement de manière indirecte grâce à une molécule sonde. Par ailleurs, l'utilisation d'une couche active solide est plus pratique que celle d'une solution.

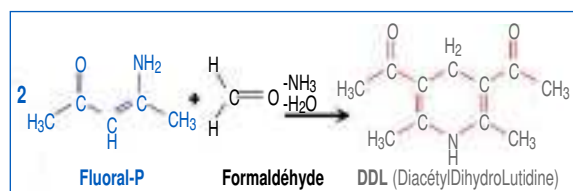


Figure 5.

Choix de la molécule-sonde.

Le Fluoral-P réagit sélectivement avec le formaldéhyde pour donner un produit fluorescent : la DiacetylDihydroLutidine.

Choice of probe molecule.

Fluoral-P reacts selectively with formaldehyde to give a fluorescent product: DiacetylDihydroLutidine.

3.1.2. Choix de la molécule sonde

Outre une première sélectivité due à la taille des pores, le choix de la molécule-sonde est primordial pour l'obtention d'une bonne sélectivité et sensibilité. Le Fluoral-P a été choisi car il est connu pour réagir en solution avec le formaldéhyde, beaucoup plus rapidement qu'avec les aldéhydes de plus grande taille (acétaldéhyde, benzaldéhyde...) (Figure 5) [21].

Le produit issu de cette réaction est la 3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine ou DDL. Elle possède des caractéristiques spectrales particulièrement intéressantes. Outre un spectre d'absorption très différent de ceux des réactifs, la DDL fluoresce dans le domaine visible lorsqu'elle est excitée, notamment dans sa bande d'absorption visible à 410 nm (Figure 6).

Ces propriétés observées en solution dans le passé [22], sont conservées lorsque le Fluoral-P est incorporé dans le film mince nanoporeux élaboré selon le procédé Sol-Gel. Les propriétés du Fluoral-P et des films minces dopés de la molécule-sonde, caractérisées selon diverses méthodes d'investigation, sont reportées dans le Tableau 3.

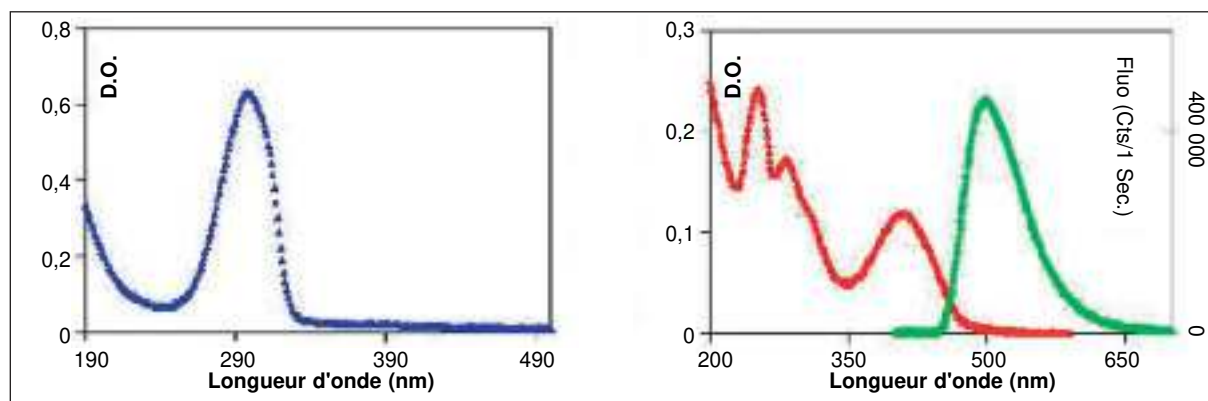


Figure 6.

Propriétés optiques des molécules.

Gauche : (bleu) spectre d'absorption du Fluoral-P dans l'éthanol.

Droite : (rouge) spectre d'absorption de la DDL formée par réaction du Fluoral-P avec le formaldéhyde ; (vert) fluorescence collectée avec un spectrofluorimètre (Fluorog3 de Horiba Jobin-Yvon).

Optical properties of molecules.

Left: (blue) Absorption Spectrum of Fluoral-P in ethanol.

Right: (red) Absorption Spectrum of DDL, formed by reaction of Fluoral-P with formaldehyde.

(green) Fluorescence Emission of DDL collected with a spectrophotometer (Fluorog3 from Horiba Jobin-Yvon).

Tableau 3.

Propriétés du Fluoral-P et des films minces nanoporeux dopés avec la molécule-sonde.

Properties of Fluoral-P and thin nanoporous layers doped with this probe molecule.

BET = Brunauer, Emmet & Taylor, DFT = Density Functional Theory.

Paramètre	Méthode d'investigation	Propriétés
Fluoral-P (synthèse)	RMN, Spectroscopie UV et IR	Rendement de synthèse : 93 % [23] disponible dans le commerce depuis 2006 $\epsilon (300 \text{ nm}) = 16\,800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans l'éthanol
Porosité	Isothermes d'adsorption de N_2 et méthodes d'analyse BET* et TFD**	Surface spécifique d'adsorption : $450\text{-}600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Distribution diamètres de pores : $9\text{-}15 \text{ \AA}$
Épaisseur	Profilométrie optique	Épaisseur totale : $20\text{-}800 \text{ nm}$
Dopage avec Fluoral-P	Spectroscopies d'absorption UV-visible	Absorbance à 297 nm : $0,13\text{-}5,4$ [Fluoral-P] $\sim 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

* Brunauer, Emmet et Taylor.

** Théorie de la fonctionnelle de densité.

3.1.3. Exposition des films et détection optique par mesure d'absorbance et/ou de fluorescence

Pour exposer les films dopés de Fluoral-P à des teneurs calibrées de mélange gazeux et détecter la DDL par des mesures d'absorbance ou de fluorescence, plusieurs étapes ont été nécessaires, dont :

- la génération *in situ*, à partir du paraformaldéhyde, du formaldéhyde qui est un composé instable car très réactif dans l'air et sa dilution dans une large gamme de teneurs entre 400 ppt et 2 ppm ($0,500\text{-}2\ 500\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ;
- la génération de polluants gazeux, interférents potentiels du formaldéhyde (acétaldéhyde, vapeur d'eau) ;
- l'élaboration d'une cellule à écoulement pouvant être utilisée à la fois pour les mesures d'absorbance et de fluorescence et la mise au point d'un système de détection miniaturisé pouvant servir par la suite comme prototype de démonstration ;
- l'analyse de la cinétique de réaction du Fluoral-P avec le formaldéhyde et la mise au point d'une métrologie pour ce polluant.

Tous ces aspects ont été étudiés et sont maintenant décrits dans les sections 3.2. *Dispositifs expérimentaux mis en place* et 4. *Les propriétés du capteur chimique développé* qui suivent.

3.2. Dispositifs expérimentaux mis en place

3.2.1. Génération de mélanges gazeux calibrés

La génération d'un flux gazeux de formaldéhyde (ou d'acétaldéhyde) a été réalisée à l'aide d'un perméamètre de marque Calibrage, constitué d'un four et de tubes à perméation (Figure 7).

Chaque tube à perméation contient un polluant-pur sous forme d'un liquide ou d'un solide et est recouvert à son extrémité d'une membrane poreuse. Le formaldéhyde est généré par chauffage à partir du paraformaldéhyde, un trimère solide stable à température ambiante alors que l'acétaldéhyde est au départ un liquide. Les tubes chauffés à $90 \pm 1\ ^\circ\text{C}$ libèrent une quantité contrôlée de polluant gazeux qui est entraînée par un flux d'azote. On obtient ainsi un mélange « mère » gazeux contenant 4 ppm de formaldéhyde ou d'acétaldéhyde.

Un système de dilution à deux étapes comportant quatre débitmètres massiques, permet de diluer deux fois successivement le mélange gazeux. On obtient ainsi une large gamme de teneurs : 400 ppt à 2 ppm, avec un débit gazeux variant entre 50 et 2 000 mL.min⁻¹. Pour humidifier les mélanges gazeux afin de reproduire l'humidité de l'air ambiant, le système est équipé d'un évaporateur-mélangeur de marque Bronkhorst, constitué d'un réservoir d'eau relié par un débitmètre massique à un four. De l'eau sous pression, dont la quantité est régulée à l'aide du débitmètre massique, est injectée et mélangée au flux de mélange gazeux et se vaporise dans le four. On obtient à la sortie un flux de mélange gazeux « humide », dont l'humidité relative peut être modifiée de 20 à 95 %. La teneur en formaldéhyde est vérifiée à l'aide d'un chromatographe équipé d'un système de pré-concentration, d'un méthaniseur et d'un détecteur à ionisation de flamme. D'autres vérifications ponctuelles sont également réalisées par pesée des tubes à perméation et par une méthode agréée utilisant des cartouches DNPH (Supelco) analysées en différé par le Laboratoire central d'analyse du CNRS à Lyon.

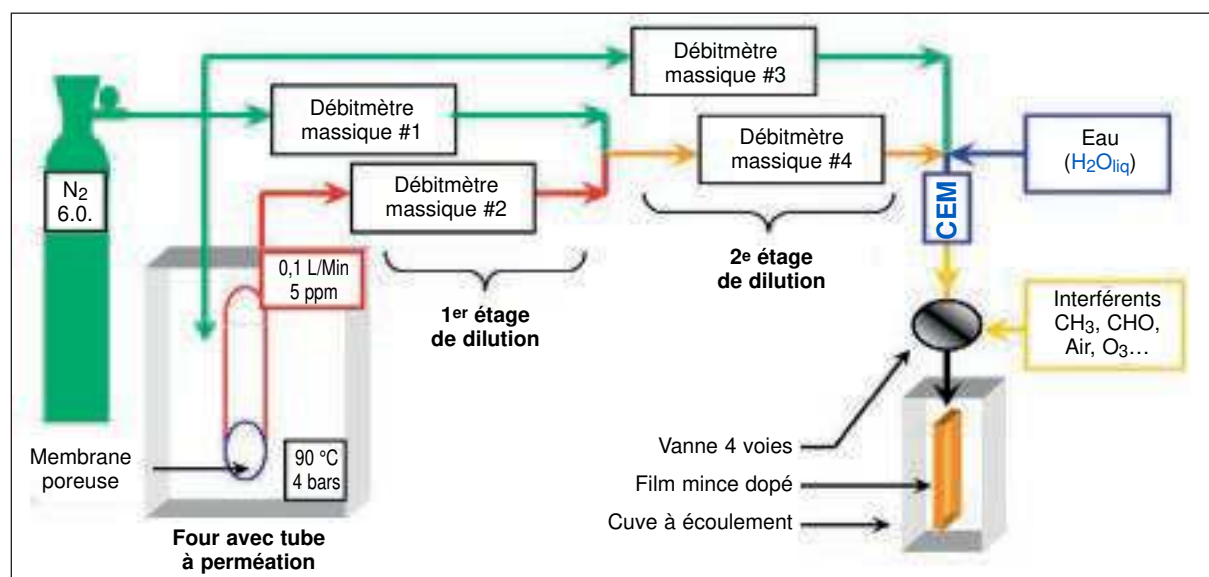


Figure 7.

Génération d'un flux calibré en formaldéhyde.

Schéma du dispositif de génération, de double dilution et d'humidification du flux. CEM : contrôle de l'évaporateur mélangeur. Possibilité avec une vanne 4 voies et un second montage, de tester l'effet d'interférents comme l'acétaldéhyde, l'ozone, ou l'air extérieur.

Generation of a calibrated flow with formaldehyde.

Scheme of the apparatus, with a double step of dilution and a humidification chamber. CME: Control of the Mixing Evaporator. Possibility with a three opening gate and another similar apparatus to test the effect of interferences like acetaldehyde, ozone and real air.

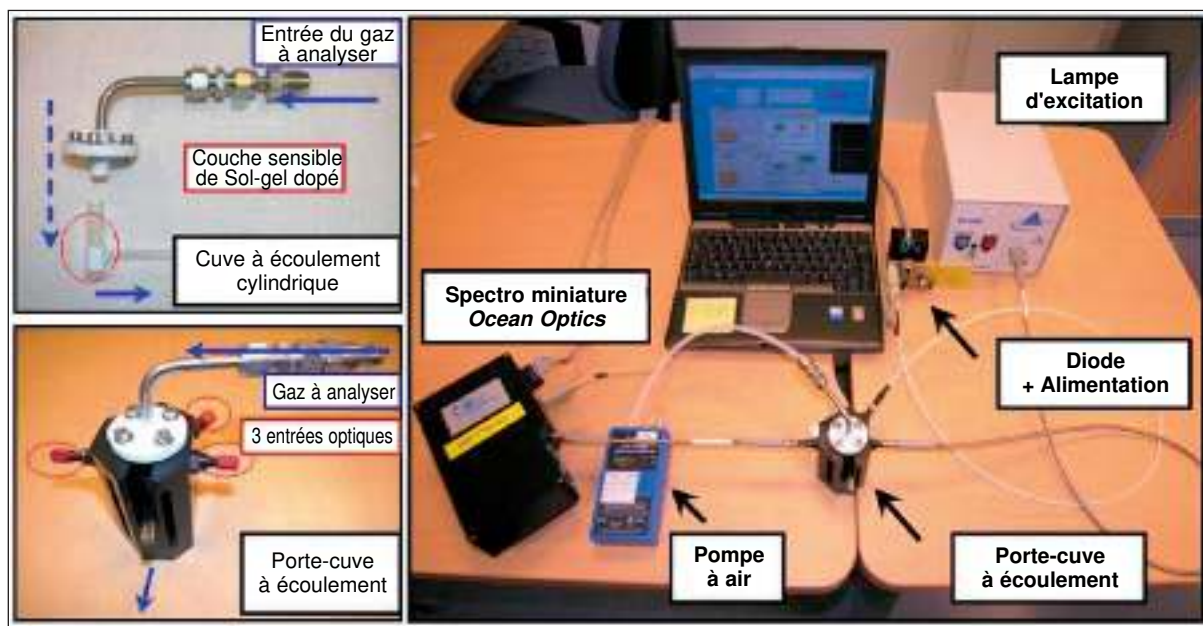


Figure 8.

Système semi-miniaturisé. Gauche : cuve à écoulement en quartz dans laquelle est inséré le film mince de sol-gel dopé de Fluoral-P. Droite : appareil en entier avec le porte-cuve relié via des fibres optiques. Une lampe spectrale est utilisée pour mesurer l'absorption entre 190 et 450 nm et une diode électroluminescente pour exciter le produit fluorescent. Les signaux sont collectés via un spectrophotomètre miniature. L'ensemble est piloté à l'aide d'un ordinateur via un logiciel programmé au laboratoire. Une micropompe prélève l'air à analyser.

Half-Miniaturized Sensor. Left: The active layer of sol-gel, doped with Fluoral-P, is set in a quartz flow-cell. Right: Whole system: Flow-cell holder connected with optical openings via optics fibre. A spectral lamp is used to measure absorption spectra between 190 and 450 nm, and an electroluminescent diode is used for the excitation of the fluorescent product. Signals are collected with a miniaturized spectrophotometer. The whole device is controlled with a software, which is programmed in our laboratory. The air to analyse is sampled by a micro-pump.

3.2.2. Dispositif d'exposition et de détection optique

Un dispositif non disponible dans le commerce a été conçu au laboratoire afin de pouvoir exposer les matrices dopées au Fluoral-P à un flux gazeux et de mesurer le formaldéhyde. Il comporte une cuve à écoulement cylindrique en quartz. Elle est munie d'une entrée et d'une sortie pour l'écoulement du gaz et le film mince de sol-gel dopé y est inséré (Figure 8).

La cuve à écoulement est insérée dans un porte-cuve muni de deux entrées et une sortie optiques. Les deux entrées optiques sont reliées par des fibres optiques à des sources de lumière. Une première source sert à la mesure de l'absorbance de l'échantillon et une seconde à éclairer la lutidine (DDL) et la porter dans un état excité à partir duquel elle revient à l'état fondamental en fluorescent. Une troisième ouverture est reliée par une fibre optique à un spectrophotomètre miniature de *Ocean-Optics* pour la collecte des spectres d'absorption et de fluorescence (Figure 8). Le dispositif permet de suivre dans le même temps l'évolution des spectres d'absorption de la molécule-sonde et du produit et le spectre de fluorescence du produit : la DDL. Les séquences alternées d'acquisition des spectres d'absorption et de fluorescence de l'échantillon sont effectuées à l'aide d'un logiciel également programmé au laboratoire et les données sont collectées sur un ordinateur portable. L'ensemble du système et l'utilisation des molécules sondes en matrice sol-gel a fait l'objet d'un dépôt de brevet [24].

4. Les propriétés du capteur chimique développé

4.1. Contrôle de la réactivité du Fluoral-P avec le formaldéhyde

La connaissance des propriétés du capteur chimique implique tout d'abord une compréhension du mécanisme de réaction entre le réactif et le polluant dans la matrice nanoporeuse. La réaction, jusqu'alors connue uniquement en solution, est lente. En effet, deux étapes sont nécessaires pour la production de la DDL, dont la formation d'une espèce

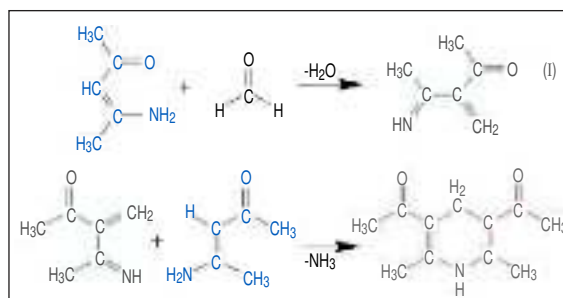


Figure 9.

Mécanisme de la réaction chimique. Deux étapes à partir du Fluoral-P (bleu) et du formaldéhyde (noir) pour former la DDL (rouge).

Mechanism of the chemical reaction.

Two molecules of Fluoral-P (blue) with formaldehyde (Black) give DDL (red) within two steps.

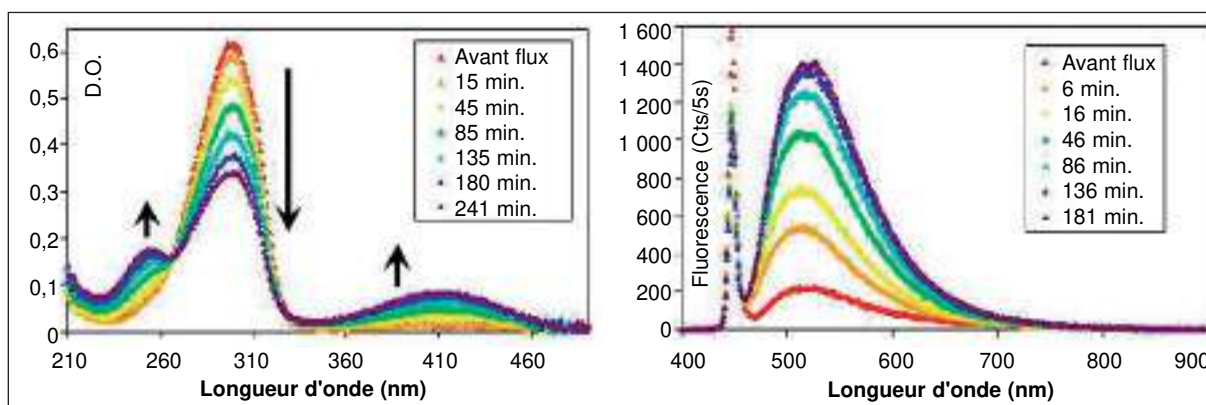


Figure 10.

Évolution spectrale observée lors de l'exposition d'un film dopé de Fluoral-P.

Flux sec de 220 mL.min⁻¹. Formaldéhyde : [HCHO] = 15 ppb.

Gauche : spectres d'absorption. Disparition du Fluoral-P (298 nm) et apparition de la DDL (240 & 410 nm).
Droite : spectres de fluorescence de la DDL collectés à 510 nm, en alternance avec l'absorption (1 min d'écart).

Spectral evolution during exposure of an active layer doped with Fluoral-P.

Dry flow 220 mL.min⁻¹. Formaldehyde: [HCHO] = 15ppb

Left: Absorption Spectra. Disappearance of Fluoral-P (298nm) and formation of the DDL (240 & 410 nm).

Right: Fluorescence spectra of the DDL collected at 510 nm, alternately with absorption (1 min of time-lag).

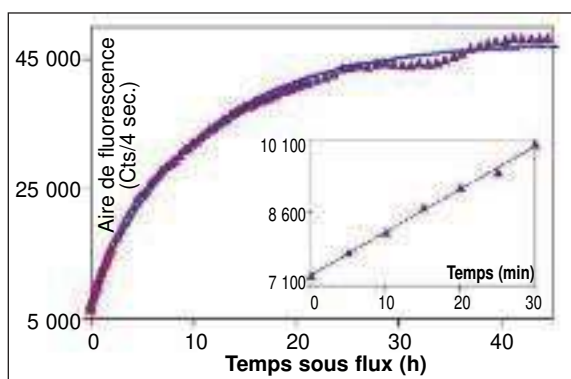


Figure 11.

Cinétique de formation de la DDL.

Flux 220 mL.min⁻¹. H.R. = 0 %. [HCHO] = 400 ppt.

Kinetics of the DDL formation.

Flow 220mL.min⁻¹. R.H. = 0%. [HCHO] = 400 ppt.

intermédiaire (I). Elles sont limitées par la diffusion des réactifs (Figure 9). Dans le matériau nanoporeux où les molécules de polluants peuvent se trouver à proximité de plusieurs molécules de Fluoral-P dans un même pore, la cinétique de formation du DDL est fortement accélérée. Un exemple de cinétique de réaction du Fluoral-P avec le formaldéhyde est montré sur la Figure 10.

Lors de l'exposition d'une matrice dopée de Fluoral-P à un mélange gazeux contenant du formaldéhyde, on observe une diminution de l'intensité de la bande d'absorption du Fluoral-P qui disparaît au profit de l'apparition de deux nouvelles bandes attribuables à la DDL (Figure 10). L'analyse des spectres d'absorption et de fluorescence du DDL, collectés en alternance au cours du temps, montre une sensibilité du capteur nettement meilleure avec la mesure de fluorescence (Figure 10). La cinétique de croissance de la fluorescence reste similaire à celle observée avec les mesures d'absorbance du DDL.

Un gain en sensibilité, de deux ordres de grandeur, est obtenu en intégrant l'ensemble du signal collecté en fluorescence de 450 à 850 nm. On peut ainsi mesurer des teneurs sub-ppb, avec un temps de réponse du détecteur inférieur à 5 min (Figure 11).

À partir du mécanisme de la réaction en deux étapes et de la résolution des équations différentielles des cinétiques de disparition du formaldéhyde et d'apparition de la lutidine (DDL), il a été montré que la vitesse d'apparition de la DDL obéit à une loi de croissance exponentielle à plateau (en absorption et en fluorescence) [21] :

$$[DDL] = [DDL]_0 + a * [1 - \exp(-b*t)] \quad (1)$$

où « a » est la valeur de l'aire de fluorescence au plateau de la courbe et « b » est proportionnel à la constante de vitesse de réaction entre le Fluoral-P et le formaldéhyde, réaction conduisant à l'intermédiaire (I). À partir de l'équation (1), il est possible de déterminer pour chaque échantillon exposé la vitesse de formation de la DDL, soit à partir du produit (a*b) ou encore de la pente de la courbe de croissance de la DDL dans les cinq premières minutes.

4.2. Paramètres influençant la réponse du capteur

Pour optimiser les propriétés du capteur, il a fallu également explorer les paramètres susceptibles d'affecter la réponse de celui-ci. Parmi ceux-ci, on trouve :

- le taux de dopage en molécule-sonde. La concentration de Fluoral-P doit être suffisamment élevée pour que le formaldéhyde puisse trouver dans un même pore deux molécules de Fluoral-P avec lesquelles sera formé la lutidine ;
- l'épaisseur du film dopé, qui doit être suffisamment faible pour une diffusion rapide des polluants à l'intérieur de la matrice ;

- la teneur en formaldéhyde dans le mélange gazeux et la vitesse du flux gazeux, qui sont deux paramètres intimement liés, car ils conditionnent le taux de piégeage du polluant dans la matrice. Ce taux serait faible pour un flux élevé et très chargé de polluant, car les molécules n'auraient pas le temps de diffuser dans la matrice ;
- les interférents gazeux potentiels tels que la vapeur d'eau et l'acétaldéhyde. L'eau s'est avérée être l'interfèrent majeur car elle est présente à des concentrations de quelques milliers à quelques millions de fois plus élevées que celle du formaldéhyde et hydrolyse le Fluoral-P. L'acétaldéhyde, aux concentrations où on le retrouve habituellement dans l'air avec le formaldéhyde, n'interfère pas. Les expériences réalisées en utilisant comme gaz vecteur l'air du laboratoire ont permis de montrer que les nombreux polluants présents dans l'air n'interfèrent pas avec le formaldéhyde à l'exception de la vapeur d'eau ;
- la température, modifiée de 2 °C à 50 °C, semble peu altérer la cinétique de la réaction en phase sol-gel, la vitesse de formation du produit variant de moins de 25 %.

Ces paramètres optimisés ainsi que les propriétés du capteur sont reportés dans le Tableau 4.

5. Métrologie du formaldéhyde : calibration du capteur développé

5.1. Calibration du capteur : mesure de la vitesse d'apparition de la fluorescence

Pour pouvoir mesurer la concentration du formaldéhyde dans une atmosphère donnée, il faut donc établir, pour une gamme d'humidité relative, des courbes de calibration. Ces courbes de calibration correspondent à la variation de la vitesse de formation de la DDL (a^*b) en fonction de la concentration du formaldéhyde (équation 1). Elles sont établies en uti-

lisant la méthode de mesure la plus sensible : la fluorimétrie. Un exemple de courbes de calibration est donné dans la Figure 12 pour différentes compositions en eau gazeuse : de 0,5 à 12 600 ppm d'eau, ce qui correspond à des humidités relatives entre 0 et 55 % à 20 °C. Chaque point implique la collecte de la fluorescence d'un échantillon exposé à une teneur connue de formaldéhyde. La valeur reportée est la vitesse de formation de la DDL à partir de la pente à l'origine de la cinétique d'apparition de ce dernier (cinétique en aire de fluorescence). Les valeurs des écarts moyens, de l'ordre de 10 %, restent élevées. Ces écarts sont liés à la reproductibilité entre différentes couches sensibles, ainsi qu'à la difficulté de stabiliser l'humidité du flux lorsque la consigne est modifiée sur des temps courts (voir mode pulsé paragraphe 5.2.). Il sera possible de réduire les barres d'erreur en améliorant le contrôle de l'humidité relative, ainsi qu'en prenant en compte la dérive en température. Par ailleurs, ces erreurs peuvent aussi être réduites en réalisant plusieurs mesures avec le même film, ce qui est décrit au paragraphe suivant.

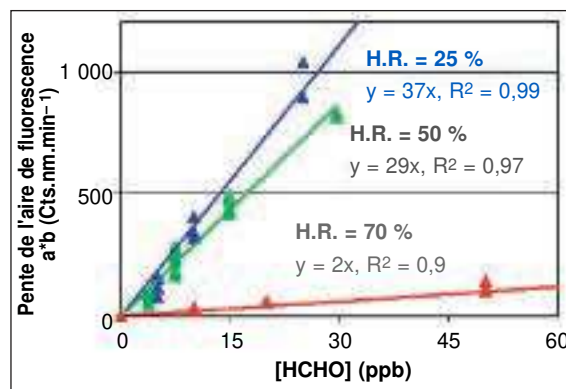


Figure 12.

Courbes de calibration.

Détection du formaldéhyde à diverses humidités relatives (20 < HR < 75 en %). Flux 220 mL.min⁻¹.

Calibration curves.

Formaldehyde detection with various relative humidities. (20 < R.H. < 75%). Flow 220mL.min⁻¹.

Tableau 4.
Propriétés du capteur chimique de formaldéhyde.
Properties of the formaldehyde chemical sensor.

Paramètre	Domaine d'investigation	Valeur optimale
Absorbance du Fluoral-P	0,13 < Abs (Fluoral-P) < 5,4 (Mesuré par profilométrie si > 2)	2-3
Épaisseur totale du film	20 < e < 500 nm	150-220 nm
Teneur de formaldéhyde/flux gazeux	0,4 ppb-200 ppb/220 mL.min ⁻¹	500 mL.min ⁻¹
Sensibilité du capteur	400 ppt – 200 ppb	Seuil de détection :
Sélectivité du capteur	L'acétaldéhyde n'interfère pas à des concentrations 20 fois plus élevées que le formaldéhyde.	400 ppt (HR : 0-55 %) 1 ppb (HR : 55 à 85 %)
Plage d'utilisation du capteur	Interférence avec l'eau. Humidité relative : 0 à 85 %	Variations avec T (25 % pour ΔT ~ 50 °C)
Dérive en température	Température : 2-50 °C	Maximum aux faibles températures

5.2. Mode pulsé : performances actuelles

Afin de mieux répondre à la demande d'un capteur pouvant fonctionner en continu pour le suivi de la variation de la teneur du formaldéhyde dans l'air, nous avons investigué la possibilité de faire des mesures en mode pulsé. Il s'agit d'exposer le capteur quelques minutes au gaz à analyser (impulsions de 2-3 min). La vitesse de montée du signal de fluorescence est mesurée sur ces deux minutes. Le flux est alors coupé et le capteur reste inactif jusqu'à l'exposition suivante (5 ou 10 minutes entre le début de chaque impulsion). Les résultats sont montrés dans les Figures 13 et 14.

La figure 13 présente le signal brut récolté en fluorescence lors d'une exposition à des impulsions de 3 minutes d'un flux sec (HR = 0 %) contenant 5, 10 ou 20 ppb de formaldéhyde et à une fréquence de 8 minutes. Les pics correspondent à l'augmentation de fluorescence liée à la formation du produit (DDL) lors de l'exposition. La diminution qui suit chaque pic correspond à la disparition de la DDL qui est photosensible, et donc détruite par irradiation lorsque le flux est arrêté. La destruction de la DDL peut être totale si l'échantillon est éclairé suffisamment longtemps et le signal de fluorescence revient dans ce cas à zéro. Cependant, elle n'est pas nécessaire lorsqu'on mesure une variation de fluorescence en fonction du temps. Pour cette raison, le cycle de mesure-pause a été fixé à 8 minutes dans nos expériences. Après conservation du film au congélateur, lors de la sortie et de la remise du film dans le porte-cuve, on observe une augmentation de la fluorescence liée à la réaction du Fluoral-P avec le formaldéhyde présent dans l'air du laboratoire.

La figure 14 présente une calibration basée sur ce type de mesures, avec des impulsions de 2 minutes, à une fréquence de 8 minutes dans un flux humide (HR = 25 %) sur une gamme plus large de teneurs

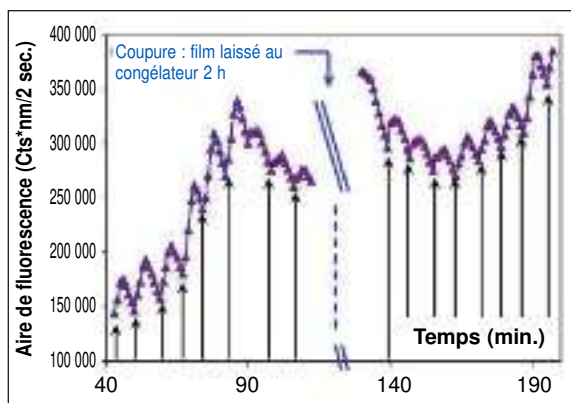


Figure 13.

Réponse en fluorescence à des impulsions de 3 min à différentes concentrations. Flux sec 220 mL.min⁻¹. De gauche à droite : [HCHO] = 10, 10, 10, 20, 20, 20, 5, 5, 5, 5 ppb. Arrêt 2 h, puis à nouveau 5, 5, 5, 10, 10, 10 ppb.
Sensor response to short pulses of flow (3min) with various concentrations.
Dry flow 220mL.min⁻¹. Left to right : [HCHO] = 10, 10, 10, 20, 20, 20, 5, 5, 5, 5 ppb.
Stop during 2h, then again, 5, 5, 5, 10, 10, 10ppb.

(1 < [HCHO] < 160 ppb). Afin de tester la stabilité de la couche sensible, le même film a été utilisé pour deux séries de mesures, réparties sur deux jours. Entre les deux séries, le film a été conservé au congélateur. Il est possible de la même manière de conserver les films plusieurs mois au congélateur avant leur utilisation. Les pentes mesurées en aire de fluorescence sont normalisées avec la D.O. du Fluoral-P pour tenir compte de la disparition du réactif.

Cette méthode présente l'avantage d'une augmentation du nombre de mesures pour un film donné. Les premiers essais ont permis de réaliser plus de quarante expositions d'une durée de 2 à 3 minutes. On peut ainsi suivre la concentration en formaldéhyde sur 7 heures avec une fréquence de 10 minutes, ou bien sur 3 heures et demie avec une fréquence de 5 minutes. Nous travaillons dès à présent à la diminution de la durée des expositions, en particulier pour la mesure de teneurs élevées de formaldéhyde afin d'augmenter l'autonomie du système. En effet, quelques dizaines de secondes d'exposition à un mélange gazeux contenant 20 ppb de polluant suffisent pour générer un signal de fluorescence mesurable. Par ailleurs, le mode pulsé permet une meilleure reproductibilité des mesures, étant donné qu'une seule matrice est utilisée pour toute une série de mesures.

5.3. Améliorations des performances et développement d'un multicapteur

Le capteur chimique actuel implique l'utilisation d'un film jetable car le réactif utilisé réagit de façon irréversible avec le formaldéhyde. Le coût du consommable estimé à 1 € pour 40 mesures reste cependant modeste vis-à-vis des autres technologies et notamment d'une cartouche de DNPH.

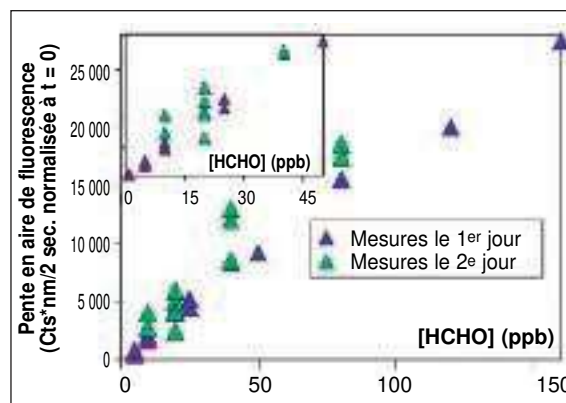


Figure 14.

Calibration en mode pulsé.
Flux humide, débit 220 mL.min⁻¹, pulses 2 min, fréquence 10 min, HR = 25 %, 1 < [HCHO] < 160 ppb.
Calibration Curve in pulsed mode.
Humid flow 220mL.min⁻¹, Pulses of 2 min every 10 min, R.H. = 25 %, 1 < [HCHO] < 160 ppb.

Outre la diminution de la durée des impulsions pour augmenter l'autonomie du capteur, d'autres aspects de développement sont en cours. Nous avons étudié, par exemple, la possibilité d'utiliser des matrices sol-gel hydrophobes ou des filtres avec dessiccant pour limiter l'interférence de l'eau et permettre l'utilisation du capteur sur une gamme complète d'humidité (0-100 %). Un autre aspect important concerne la miniaturisation du système de détection. Il consiste à utiliser une diode électroluminescente peu coûteuse qui pourrait remplacer avantageusement une lampe halogène et le remplacement du spectrophotomètre miniature par un photomultiplicateur miniature (PM) muni d'un filtre passe bande. Cette miniaturisation rendra le détecteur plus compact et moins coûteux, mais surtout, permettra de gagner un à deux ordres de grandeur sur la sensibilité de l'appareil. L'utilisation des diodes en excitation a été testée et montre une augmentation de la sensibilité. Le dispositif utilisant un photomultiplicateur pour collecter le signal de fluorescence est en développement et présente un seuil de détection également inférieur à 400 ppt.

6. Conclusion : peut-on songer à un transfert technologique ?

Si le produit proposé est attractif en termes de coût pour un industriel et intéresse un grand nombre

d'utilisateurs, entre les résultats d'une recherche en amont et le prototype final commercialisable, il reste un long chemin à parcourir. Le laboratoire peut déjà répondre à un certain nombre de questions telles que la stabilité des films dans le temps et leur mode de stockage, la dérive en température, la reproductibilité des mesures sur une échelle limitée de temps. En revanche, les problèmes potentiels comme ceux liés à l'élaboration sur une échelle industrielle de films minces dopés, impliquant l'utilisation de volumes de réactifs beaucoup plus grands qu'à l'échelle du laboratoire, sont à soulever et à résoudre avec l'aide d'autres partenaires qualifiés.

La validation du capteur, à l'échelle du laboratoire, s'est poursuivie lors d'une campagne de mesure en mai 2008 avec l'INERIS [18, 25, 26]. Il s'agissait de réaliser des intercomparaisons entre l'appareil proposé et les méthodes d'analyses classiques commercialisées à l'heure actuelle.

Remerciements

L'un des auteurs, Romain Dagnelie, remercie le Commissariat à l'énergie atomique pour son soutien financier, sous la forme d'un contrat de formation pour la recherche.

Références

1. Kirchner S, Arenes J-F, Cochet C & Al. Campagne nationale logements. État de la qualité de l'air dans les logements français, *Rapport OQAI*, 2006 ; DDD/SB-2006-57.
2. Mosqueron L, Nedellec V. Inventaire des données françaises sur la qualité de l'air intérieur des bâtiments : actualisation des données, *OQAI, CTSB*, 2004 ; DDD/SB-2004-44.
3. Mandin C, Hulot C, Ciccollella A. Exposition de la population française au bruit de fond du formaldéhyde et risques sanitaires associés, *Rapport INERIS*, Ministère de l'Écologie et du Développement Durable, INERIS-04-DRC-45956-ERSA, 53, 2004 ; 6-8.
4. Pichard A. *Fiche Toxicologique*, INERIS–DRC-01-25590-01DR023, 2005 ; 3-6.
5. Vincent R. Point de Repère : Inventaire des Agents Chimiques CMR Utilisés en France en 2005. INRS-Hygiène et sécurité du travail. *Cahiers de notes documentaires. 4^e trimestre*, 2006 ; 205 : 83-96.
6. Vincent R, Jeandel B. Exposition Professionnelle au Formaldéhyde en France : *Informations Fournies par la Base de Données COLCHIC*. INRS 2006.
7. Gaudin N, Groose Y. IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans, Release n° 153, *IARC*, 2004 ; 1.
8. INRS, *Fiche toxicologique* n° 7 – Aldéhyde formique et solutions aqueuses.
9. Arrêté du 13 juillet 2006 modifiant l'arrêté du 5 janvier 1993, *Journal Officiel de la République Française* n° 174 du 29 juillet 2006 ; 11304.
10. Rumchev K-B, Spickett J-T, Bulsara M-K, Phillips M-R, Stick S-M. Domestic exposure to formaldehyde significantly increases the risk of asthma in young children, *European Respiratory Journal*, 2002 ; 20 : 403-8.
11. WHO – Regional Office for Europe, *Air Quality Guidelines for Europe, second edition*, Copenhagen, 2000.
12. Selene C-H, Chou J, Holler J, De Rosa C-T. Minimal risk levels (MRLs) for hazardous substances, *Journal of Clean Technology, Environmental Toxicology, and Occupational Medicine*, 1998 ; 7 (1) : 1-24. 2005.

13. Alary R, Cabanes P-A, Le Moullec Y *et al.* Valeurs guides de qualité d'air intérieur : Le Formaldéhyde. *Avis de l'AFSSET & Rapport du groupe d'Experts*, 2007.
14. Helaleh M *et al.* A new fluorimetric method for the determination of formaldehyde in air based on the liquid droplet sampling technique. *The Analyst*, 2001 ; 126 (1) : 104-8.
15. Baker M-E-J, Narayanaswamy R. Development of an Optical Formaldehyde Sensor based on the use of Immobilized Pararosaniline, *The Analyst*, 1994 ; 119 (5) : 959-61.
16. Pérez-Ruiz T *et al.* Spectrofluorimetric Determination of Formaldehyde by a Flow-Injection Method Based on its Catalytic Effect on the Acridine Yellow-Bromate Reaction, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003 ; 375 (5) : 661-5.
17. Lazrus A-L, Fong K-L, Lind J-A. Automated Fluorometric Determination of Formaldehyde in Air, *Analytical Chemistry*, 1998 ; 60 (10) : 1074-8.
18. Hanoune B, Dagnelie R, Tran-Thi T-H. Méthodes de mesure du Formaldéhyde, *Numéro spécial d'Air Pur sur le formaldéhyde*, 2009 ; 74 : sous presse.
19. Fatibello-Filho O, Suleiman A-A, Guilbault G-G. Piezoelectric Crystal Sensor for the Determination of Formaldehyde in Air, *Talanta*, 1991 ; 38 (5) : 541-5.
20. Suzuki Y, Nakano N, Suzuki K. Portable Sick House Syndrome Gas Monitoring System Based on Novel Colorimetric Reagents for the Highly Selective and Sensitive Detection of Formaldehyde, *Environmental Science and Technology*, 2003 ; 37 (24) : 5695-700.
21. Paolacci H, Dagnelie R, Porterat D, Piuze F, Lepetit F, Tran-Thi T-H. A ppb Formaldehyde Gas Sensor for Fast Indoor Air Quality Measurements. *Sensors & Transducers*, 2007 ; 82 (8) : 1423-30.
22. Sawicki E, Carnes R-A. Spectrophotometric determination of aldehydes with dimedone and other reagents, *Microchimica Acta*, 1968 ; 56 (1) : 148-59.
23. Gholap A-R, Srinivasan K-V. A remarkably rapid regioselective synthesis of β -enaminones using silica chloride in a heterogeneous as well as an ionic liquid in homogeneous medium at room temperature, *J. Molecular Catalysis A: chemical*, 2006 ; 245 : 37-46.
24. Paolacci H, Tran-Thi T-H. Nanoporous aldehyde-based material with optical transduction, 2007 ; WO2007031657.
25. Chiappini L, Fable S. Air intérieur, mesure du Formaldéhyde, *rapport du LCSQA, INERIS*, 2009 ; en rédaction : 55 p.
26. Chiappini L, Dagnelie R, Sassine M, Fuvel F, Fable S, Tran-Thi T-H, Georges C. Multi-tool formaldehyde measurements in simulated and real atmosphere for indoor air monitoring, *7th International Conference on Air Quality – Science and Application (Istanbul, Turkey)*, 2009 ; 24-27 Mars.