

ALDÉHYDES

Substances mesurables

Nom	Formule brute	Masse molaire	N° CAS	VME (mg/m ³)	VLE (mg/m ³)
Aldéhyde formique (formaldéhyde)	CH ₂ O	30,03	50-00-0	0,6	1,23
Aldéhyde acétique (acétaldéhyde)	C ₂ H ₄ O	44,05	75-07-0	180	-
Aldéhyde glutarique (glutaraldéhyde)	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	111-30-8	0,4	0,8
Glyoxal	C ₂ H ₂ O ₂	58,04	107-22-2	-	-
Aldéhyde furfurylique (furaldéhyde)	C ₅ H ₄ O ₂	96,09	98-01-1	-	8
Acroléine	C ₃ H ₄ O	56,07	107-02-8	-	0,25
Aldéhyde valérique (n-valéraldéhyde)	C ₅ H ₁₀ O	86,1	110-62-3	175	-
Aldéhyde isovalérique (isovaléraldéhyde)	C ₅ H ₁₀ O	86,1	590-86-3	-	-

Domaine d'application

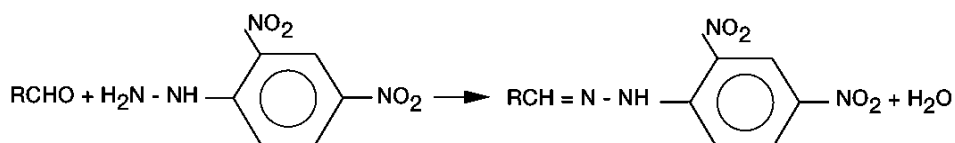
Cette méthode est suffisamment sensible pour évaluer des teneurs de l'ordre de 30 ppb de formaldéhyde avec un prélèvement de 5 L d'air. On pourra prélever entre 5 et 200 L d'air.

Remarque

Des risques de sous-estimation des quantités d'acroléine sont possibles (dégradation rapide du dérivé d'acroléine sur le support et dans la solution de désorption).

Principe

La 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH), présente sur le support, réagit avec les aldéhydes pour former les hydrazones correspondantes, qui seront analysées en chromatographie liquide haute performance.



PRÉLÈVEMENT

Échantillonneur

Tube de verre, longueur 150 mm, Ø intérieur 8 mm contenant de 250 à 500 mg de gel de silice (35-70 mesh) imprégné de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) maintenu par deux tampons de laine de verre.

Conditions usuelles d'utilisation

Débit : 0,2 à 1 L/min.

Comparaison à la VME : volume recommandé de 60 L.

Comparaison à la VLE : prélèvement de 15 minutes maximum.

Remarque

Un prélèvement de 30 L est nécessaire pour recueillir 0,08 mg/m³ de glutaraldéhyde.

Date de péremption du support (avant prélèvement)

Le support peut être conservé pendant plusieurs semaines au réfrigérateur dans un flacon fermé sans altérer sa capacité initiale (vérification conseillée avant utilisation).

Conservation

(cf. annexe 2)

- Analyse rapide des tubes après désorption.
- Les dérivés, conservés au réfrigérateur dans des flacons fermés, sont stables.

Précautions particulières

Si les prélèvements sont effectués à température et humidité relative élevées, il y a risque de saturation plus rapide du support.

Note

Lors de travaux souterrains, la présence d'oxyde d'azote (par exemple NO₂) à très forte concentration peut provoquer la formation de 2,4-dinitrophényl-azide et la destruction des dérivés déjà formés, particulièrement avec les aldéhydes insaturés.

INTERFÉRENCES

La préparation des tubes et du gel de silice doit également être effectuée dans un milieu exempt d'acétone. Interférence possible avec l'acétone présente en grande quantité et également avec les fumées de tabac éventuellement présentes dans l'air des lieux de travail. Une bonne séparation acétone/acroléine ne peut être obtenue qu'avec un éluant méthanol/eau et une colonne de 3 à 5 µm.

ANALYSE

Méthode

(cf. annexe 3)

Chromatographie liquide haute performance, détection U.V.

Désorption

En général, 1 à 10 mL d'acétonitrile.

Remarque

Le glyoxal et le glutaraldéhyde sont désorbés dans un mélange acétonitrile/dichlorométhane 50/50.

Colonne HPLC

Colonne analytique remplie de phase silice greffée C18.

Éluant

En général mélange acétonitrile/eau (60/40 v/v). L'éluant est à optimiser en fonction du type de colonne choisi et de la nature de l'aldéhyde à doser.

Débit de l'éluant

De l'ordre de 1 mL/min.

Volume injecté

De l'ordre de 10 à 20 µL.

Étalonnage

Externe avec des étalons dérivés des aldéhydes (cf. annexe 1).

Remarque

Certains étalons dérivés d'aldéhydes certifiés par le BCR (Bureau communautaire de référence) sont commercialisés.

MATÉRIEL DE PRÉLÈVEMENT

- Pompe de prélèvement individuel capable d'assurer un débit réglé de 0,2 à 1 L/min ($\pm 5\%$).
- Tubes de prélèvement en verre, longueur 150 mm, \varnothing intérieur 8 mm, remplis de gel de silice imprégné de DNPH.
- Tuyau souple de connexion pompe-échantillonneur.
- Débitmètre.

MATÉRIEL ANALYTIQUE

- Flacons de désorption à bouchage hermétique.
- Verrerie courante de laboratoire dont entonnoir avec fritté n°4.
- Unité de filtration (porosité 0,45 μm maximum).
- Évaporateur rotatif et ballon adaptable de 500 mL.
- Seringues.
- Balance analytique.
- Chromatographe liquide haute performance comportant :
 - un système d'injection (vanne) et d'échantillonnage (boucle d'injection de 10 ou 20 μL),
 - une pompe,
 - un détecteur U.V. à longueur d'onde variable,
 - une colonne analytique remplie de phase silice greffée C18,
 - un intégrateur ou un enregistreur.
- Sorbonne.
- Gants de protection.

RÉACTIFS (qualité analytique)

- 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) stabilisée avec environ 30 % d'eau.
- Acétonitrile.
- Eau déionisée.
- Méthanol.
- Dichlorométhane.
- Formaldéhyde (solution à 37 % dans l'eau).
- Acétaldéhyde (99 % ou plus).
- Valéraldéhyde (n et iso).
- Glutaraldéhyde (solution à 25 % dans l'eau).
- Glyoxal (solution à 40 % dans l'eau).
- Acroléine.
- Furaldéhyde.
- Acide sulfurique (96 %).
- Acide phosphorique (85 %) ou acide chlorhydrique (37 %).
- Solution de diéthylamine (si une alcalinisation de l'éluant est nécessaire).
- A prévoir pour la fabrication des dérivés :
 - éthanol,
 - toluène,
 - nitrobenzène.

Remarque

Contrôler l'absence d'aldéhydes dans l'acétonitrile et le méthanol.

PRÉCAUTIONS PARTICULIÈRES

L'acétonitrile est toxique par inhalation, ingestion et contact cutané. Il est donc recommandé de travailler sous une sorbonne et avec des gants. La manipulation des aldéhydes devra s'effectuer également sous une sorbonne. Un maximum de précautions devra être pris lors de l'utilisation du nitrobenzène (fabrication des dérivés).

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONNEURS

PRÉPARATION DU GEL DE SILICE IMPRÉGNÉ

- Introduire, dans le ballon de 500 mL, 50 g de gel de silice.
- Ajouter une solution constituée de 0,7 g de DNPH à 70 % dans 200 mL d'acétonitrile préalablement acidifié avec 2 mL d' H_3PO_4 ou 0,5 ml HCl.
- Évaporer l'acétonitrile sous vide à 40°C maximum (évaporateur rotatif).
- Stocker le gel de silice imprégné à 4°C, à l'abri de la lumière, dans un flacon bouché hermétiquement.

PRÉPARATION DES TUBES

- Les tubes sont ensuite remplis d'une plage de gel de silice imprégné maintenue par des tampons de laine de verre.
- La capacité de piégeage d'un tube contenant 500 mg de gel de silice est de $2,5 \cdot 10^{-5}$ mole d'aldéhyde monofonctionnel.

Remarques

- Avant utilisation du gel de silice, il est conseillé de vérifier l'absence de pics pouvant gêner l'analyse (pollution ou dégradation du support lors du stockage).
- La quantité de support, le taux d'imprégnation et le nombre de plages peuvent être modulés en fonction des besoins spécifiques.

TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

- Conserver au réfrigérateur les dérivés sur supports et éviter un délai important entre la désorption et l'analyse.
- Cas particulier de l'acroléine et du furaldéhyde : les dérivés d'acroléine et de furaldéhyde se dégradent rapidement (en différents isomères), à la fois sur le support de prélèvement et en solution, les échantillons seront désorbés le plus rapidement possible et **les solutions étalons seront préparées parallèlement à cette désorption**. Les échantillons et les étalons seront ensuite analysés le plus rapidement possible et de façon concomitante. **Ceci, afin de réaliser un vieillissement identique pour les échantillons et les étalons.**
- Transférer le contenu des tubes de prélèvement dans des flacons de désorption.
- Ajouter v mL (de 1 à 10 mL) d'acétonitrile ou de mélange acétonitrile/dichlorométhane dans chacun des flacons, fermer hermétiquement et agiter quelques minutes.
- Filtrer sur membrane (0,45 μ m) et faire l'analyse.

Remarque

Traiter les témoins de la même façon.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS ÉTALONS

- L'étalonnage externe est pratiqué avec les dérivés cristallisés des aldéhydes, isolés et purifiés.
- Préparer d'abord les dérivés cristallisés des aldéhydes à analyser. La préparation de ces dérivés (hydrazones) est décrite en annexe 1.

Remarque

Vérifier la pureté des dérivés :

- à l'aide du point de fusion,
- par une analyse chromatographique. En effet, la réaction étant réalisée à 100 %, on peut comparer une solution préparée avec une quantité déterminée de dérivé d'aldéhyde, et une autre avec l'aldéhyde dérivé directement dans une solution de DNPH dans l'acétonitrile. Cette vérification est réalisée soit en utilisant des étalons certifiés, s'ils existent, soit à l'aide d'une solution dont on connaît le titre exact (problème de dégradation au cours du temps des solutions d'aldéhydes).
- Préparer une solution mère constituée de p mg de dérivé hydrazone dans exactement 100 mL d'acétonitrile ($\rho = 10$ à 20 mg).
- Les solutions étalons de concentrations différentes sont préparées par dilution dans l'acétonitrile de la solution mère dans un flacon de désorption contenant du gel de silice imprégné (de 1 à 10 mL). Agiter quelques minutes, filtrer sur membrane.

Remarque

La faible solubilité des dérivés glutaraldéhyde et glyoxal dans l'acétonitrile seul peut conduire à l'utilisation comme solvant d'un mélange acétonitrile/dichlorométhane 50/50. Il conviendra alors de vérifier que ce solvant est compatible avec l'éluant et la phase stationnaire utilisée.

ANALYSE

CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

- Colonne chromatographique à phase silice greffée C18 (dimensions 25 cm x 4,6 mm de diamètre interne par exemple).
- Volume de la boucle d'injection calibrée : n μ L (n variant de 10 à 20 μ L).
- Éluant à optimiser en fonction du type de colonne choisi et de la nature de l'aldéhyde à doser, en général un mélange acétonitrile/eau (60/40 v/v).
- Débit de l'éluant : de l'ordre de 1 mL/min.
- Détection U.V. : longueur d'onde 330 à 576 nm selon l'aldéhyde. En général, on choisit une longueur d'onde dans le domaine 330 - 390 nm, pour obtenir un seul chromatogramme regroupant tous les aldéhydes (cf. [annexe 3](#)).
- Les longueurs d'ondes d'absorption maximale de certains aldéhydes sont données dans le tableau ci-dessous.

Formaldéhyde	350 nm
Acétaldéhyde	360 nm
Glutaraldéhyde	360 nm
Glyoxal	360 nm
Furaldéhyde	390 nm
Acroléine	370 nm

Remarques

- On peut utiliser un éluant méthanol/eau ou méthanol/acétonitrile/eau. Le méthanol diminue le nombre de plateaux théoriques mais permet une meilleure résolution des hydrazones.
- De même, l'alcalinisation de l'éluant acétonitrile/eau par une faible quantité de diéthylamine (0,03 %) conduit à une augmentation importante de la résolution des hydrazones.
- Par ailleurs, l'eau peut éventuellement être acidifiée à pH 2,5 avec H_2SO_4 . Le recul d'ionisation qui en résulte peut réduire la traînée de pic de la DNPH.
- Pour le dérivé du glyoxal, il est nécessaire d'augmenter le pouvoir éluant de la phase mobile (si le glyoxal est seul).
- Pour le glutaraldéhyde, le chromatogramme obtenu présente 2 pics correspondant à 2 isomères. Le rapport des surfaces (ou des hauteurs) de ces 2 pics n'est pas constant et varie, par exemple, en fonction de la recristallisation du dérivé. Pour pallier cet inconvénient, il faut effectuer les calculs sur la somme des surfaces (ou des hauteurs) des 2 pics.
- La séparation du n-valéraldéhyde et de l'isovaléraldéhyde peut être obtenue avec un éluant acétonitrile/eau 70/30 (cf. [annexe 3](#)).

ÉTALONNAGE

- Injecter dans la colonne chromatographique une quantité aliquote de chaque solution étalon préparée. Trois solutions couvrant la plage des concentrations escomptées sont analysées.
- Tracer une courbe d'étalonnage en portant sur un graphique les hauteurs ou les aires des pics correspondant aux différentes solutions de dérivés DNPH.

DOSAGE

- Injecter n μ L de solutions de désorption des tubes de prélèvement et solutions correspondant aux témoins et relever, le cas échéant, la surface ou la hauteur du pic interférant avec l'aldéhyde à analyser.
- Il est souhaitable de diluer les échantillons concentrés jusqu'à une teneur comprise dans la gamme d'étalonnage.

EXPRESSION DES RÉSULTATS

La concentration des échantillons est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.
La concentration en aldéhyde dans l'atmosphère est donnée par :

$$C \text{ (mg / m}^3\text{)} = (C_x - C_b) \times \frac{v}{V} \times \frac{M_1}{M_2}$$

- avec :
- C_x (mg/L) : concentration de dérivé DNPH dans la solution analysée
 - C_b (mg/L) : moyenne des concentrations de dérivé DNPH dans les témoins correspondants
 - v (mL) : volume de la solution analysée
 - V (L) : volume d'air prélevé
 - M_1 (g/mol) : masse moléculaire de l'aldéhyde
 - M_2 (g/mol) : masse moléculaire de son dérivé hydrazone

	M ₁	M ₂
Acétaldéhyde	44	224
Formaldéhyde	30	210
Glutaraldéhyde	100	460
Glyoxal	58	418
Furaldéhyde	96	276
Acroléine	56	236
Valéraldéhyde (n et iso)	86	266

BIBLIOGRAPHIE

- [1] NF X 43-264. Octobre 1990. Air des lieux de travail - Détermination de la teneur en formaldéhyde. Paris - La Défense, AFNOR, 1990, 15 p.
- [2] J.P. GUÉNIER, P. SIMON, J. DELCOURT, M.F. DIDIERJEAN, C. LEFEVRE, J. MÜLLER.
Sampling of aldehydes. Application to chromatographic determination of formaldehyde and acetaldehyde. Chromatographia, V. 18, n° 3, mars 1984, pp.134-144.
- [3] J. LANGE, S. ECKHOFF.
Determination of carbonyl compounds in exhaust gas by using a modified DNPH-method. Fresenius J. Anal. Chem., 1993, 356, pp. 385-389.
- [4] U. KARST, N. BINDING, K. CAMMANN, U. WITTING.
Interferences of nitrogen dioxide in determination of aldehydes and ketones by sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coats solid sorbent. Fresenius J. Anal. Chem., 1993, 345, pp. 48-52.

ANNEXE I PRÉPARATION DES DÉRIVÉS

- Les modes opératoires décrits ci-après ne sont donnés qu'à titre indicatif.
- Leur mise en œuvre impose des précautions liées à la nature des substances utilisées. En particulier, toutes les opérations doivent être effectuées sous une sorbonne.

DISSOLUTION DE LA DINITRO-2, 4-PHÉNYLHYDRAZINE (DNPH)

- Dans un erlenmeyer de 500 mL, peser 1 g de DNPH 70% ($12 \cdot 10^{-4}$ mole). Ajouter 250 mL d'acide chlorhydrique 2 N et chauffer à 80°C jusqu'à dissolution totale de la DNPH.
- Filtrer, si nécessaire, pour obtenir une solution parfaitement limpide → solution A.

PRÉPARATION DU DÉRIVÉ FORMALDÉHYDE

- Introduire dans la solution A maintenue sous agitation :
120 μ L d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37 % en masse (soit $16 \cdot 10^{-4}$ mole).
Le dérivé précipite au bout d'une ou deux minutes.
- Laisser reposer une nuit.
- Filtrer sur fritté n° 4 et laver avec 2×10 mL de méthanol.
- Sécher à 60°C → rendement en dérivé : 45 à 50 %.

Recristallisation

- Reprendre le dérivé sec, soit environ 115 mg dans une fiole adaptée.
- Ajouter :
4,5 mL d'éthanol,
0,5 mL de toluène.
- Amener le mélange à ébullition jusqu'à dissolution complète (récipient ouvert).
- Bouchonner et laisser refroidir doucement.
- Maintenir au repos une nuit au réfrigérateur.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver avec 2×10 mL d'un mélange méthanol - eau 50/50.
- Sécher à 60°C.
- Poids attendu : environ 100 mg.
- Point de fusion : 165-166°C.

PRÉPARATION DU DÉRIVÉ ACÉTALDÉHYDE

- Introduire dans la solution A maintenue sous agitation :
420 μ L d'une solution aqueuse d'acétaldéhyde à 20 % en volume (soit $15 \cdot 10^{-4}$ mole).
Le dérivé précipite immédiatement.
- Laisser reposer une nuit.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver avec 2×10 mL de méthanol.
- Sécher à 60°C → rendement en dérivé : 65 à 70 %.

Recristallisation

- Reprendre le dérivé sec, soit environ 173 mg dans une fiole adaptée.
- Ajouter :
 - . 6,9 mL d'éthanol,
 - . 0,8 mL de toluène.
- Amener le mélange à ébullition jusqu'à dissolution complète (récipient ouvert).
- Bouchonner et laisser refroidir doucement jusqu'à température ambiante.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver avec 2 × 10 mL d'un mélange méthanol - eau 50/50.
- Sécher une nuit à 60°C.
- Poids attendu : environ 160 mg.
- Point de fusion : 167-168°C.

PRÉPARATION DU DÉRIVÉ GLUTARALDÉHYDE

- Introduire dans la solution A maintenue sous agitation :
188 µL d'une solution aqueuse de glutaraldéhyde à 25 % en volume (soit 5.10^{-4} mole).
Le dérivé précipite immédiatement.
- Laisser reposer une nuit.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver avec 2 × 10 mL de méthanol.
- Sécher à 60°C → rendement en dérivé : 90 à 95 %.

Recristallisation

- Reprendre le dérivé sec, soit environ 220 mg dans 18 mL de toluène.
- Porter à ébullition sous agitation.
- Ajouter goutte à goutte du nitrobenzène jusqu'à dissolution complète (il faut entre 1 et 1,5 mL de nitrobenzène).
- Laisser refroidir lentement. Parachever la cristallisation au réfrigérateur.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver au méthanol.
- Sécher à 60°C.
- Poids attendu : environ 170 mg.
- Point de fusion : 188-189°C.

PRÉPARATION DU DÉRIVÉ GLYOXAL

- Introduire dans la solution A maintenue sous agitation :
58 µL d'une solution aqueuse de glyoxal à 40 % en masse (soit 5.10^{-4} mole).
Le dérivé précipite immédiatement.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver au méthanol.
- Sécher à 60°C → rendement en dérivé : environ 100 %.

Recristallisation

- Reprendre le dérivé sec, soit environ 209 mg dans 12 mL de nitrobenzène.
- Chauffer sous agitation jusqu'à dissolution complète du dérivé (150°C environ).
- Laisser refroidir lentement. Parachever la cristallisation au réfrigérateur.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver au méthanol.
- Sécher à 60°C.
- Poids attendu : environ 160 mg.
- Point de fusion : > 250°C.

PRÉPARATION DU DÉRIVÉ FURALDÉHYDE

- Introduire dans la solution A maintenue sous agitation :
100 µL de 2-furaldéhyde.
Un précipité rouge vif se forme immédiatement.
- Chauffer à ébullition et maintenir sous agitation pendant 2 min.
- Laisser refroidir.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver avec 20 mL d'un mélange éthanol - eau 50/50.
- Sécher à 70°C.

Recristallisation

- Introduire 135 mg de précipité sec dans une fiole adaptée.
- Ajouter 5 mL d'éthanol absolu puis 7,5 mL de toluène.
- Amener à ébullition jusqu'à dissolution complète.
- Laisser refroidir au repos pendant une nuit.
- Filtrer sur fritté n° 4 et laver avec 20 mL d'éthanol.
- Sécher à 70°C.
- Poids sec : 104 mg (rendement = 77 %).
- Point de fusion : 235°C.

PRÉPARATION DU DÉRIVÉ ACROLÉINE

- Introduire dans la solution A maintenue sous agitation :
80 µL d'acroléine.
L'hydrazone forme un précipité jaune.
- Chauffer à ébullition.
- Laisser refroidir.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver avec 20 mL de méthanol.
- Sécher à 70°C.

Recristallisation

- Introduire 118 mg de précipité sec dans une fiole adaptée.
- Ajouter 5 mL d'éthanol absolu puis 2 mL de toluène.
- Amener à ébullition jusqu'à dissolution complète.
- Laisser au repos pendant une nuit.
- Filtrer sur fritté n° 4 et laver avec 20 mL d'un mélange éthanol - eau (50/50).
- Sécher à 70°C.
- Poids sec : 85 mg (rendement = 72 %).
- Point de fusion : 164-165°C.

PRÉPARATION DU DÉRIVÉ VALÉRALDÉHYDE (n ET iso)

- Introduire dans la solution A maintenue sous agitation :
500 µL de valéraldéhyde (n ou iso).
Le dérivé se forme lentement, pour accélérer la précipitation, la solution est placée une nuit au froid.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver au méthanol.
- Sécher à 60°C.

Recristallisation

- Reprendre le dérivé sec dans 18 mL de toluène.
- Porter à ébullition sous agitation.
- Ajouter goutte à goutte du nitrobenzène jusqu'à dissolution complète (il faut entre 1 et 1,5 mL de nitrobenzène).
- Laisser refroidir lentement. Parachever la cristallisation au réfrigérateur.
- Filtrer sur fritté n° 4.
- Laver au méthanol.
- Sécher à 60°C.
- Point de fusion : 166-167°C pour l'isovaléraldéhyde et 106-107°C pour le n-valéraldéhyde.

ANNEXE 2

Application du protocole de niveau I du "Guide pour la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse des polluants gazeux dans les atmosphères des lieux de travail". (Fiche F).

DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS K_D ET K_T ESSAIS DE CONSERVATION

CAS DU GLUTARALDÉHYDE

Échantillonneur

- Tube contenant une plage de 500 mg de gel de silice imprégné de DNPH.

Conditions chromatographiques

- Colonne ultrabase ; C 18 ; 5 μ m (250x4,6 mm).
- Éluant : 75 % acétonitrile, 25 % eau.
- Débit éluant : 1 mL/min.
- Détection U.V. à 340 nm.
- Étalonnage : dérivé du glutaraldéhyde avec la DNPH.

Détermination du coefficient de partage K_D

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30 L à 1 L/min	K_{D1} (%)	K_{D2} (%)	K_{D3} (%)
48 μ g (1,6 mg/m ³)	97,7	99,6	97,2
24 μ g (0,8 mg/m ³)	98,1	99,6	96,7
12 μ g (0,4 mg/m ³)	97,8	98,6	99,3

Valeur moyenne de K_D : 98,3 % ; écart-type : 1,1 %

Détermination du coefficient d'adsorption - désorption K_T

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30 L à 1 L/min	K_{T1} (%)	K_{T2} (%)	K_{T3} (%)	K_{T4} (%)
48 μg (1,6 mg/m^3)	98,4	96,8	96,9	-
12 μg (0,4 mg/m^3)	90,6	93,5	96,4	-
2,4 μg (0,08 mg/m^3)	80,3	76,9	79,5	83,8

Valeur moyenne de K_T : 89,3 % ; écart-type : 7,9 %

Remarque

Pour des prélèvements de 30 L à 0,08 mg/m^3 , les valeurs de K_T déterminées sont relativement faibles et dispersées, la quantité de polluant sur le tube n'étant que de 2,4 μg .

Essais de conservation

Ces essais ont été conduits sur 10 jours. Les tubes sont conservés à 4°C et à l'abri de la lumière.

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30 L à 1 L/min	K_{C1} (%)	K_{C2} (%)	K_{C3} (%)
48 μg (1,6 mg/m^3)	93,5	102,6	93,4
24 μg (0,8 mg/m^3)	93,4	91,2	88,6
12 μg (0,4 mg/m^3)	92,9	87,2	94,0

Valeur moyenne de K_C : 92,9 % ; écart-type : 4,3 %

CAS DU n ET DE L'iso VALÉRALDÉHYDE

Échantillonneur

- Tube contenant une plage de 500 mg de gel de silice imprégné de DNPH.

Conditions chromatographiques

- Colonne Ultrabase ; C 18 ; 5 μm (250x4,6 mm).
- Éluant : 90 % acétonitrile, 10 % eau.
- Débit éluant : 1 mL/min.
- Solvant de désorption : acétonitrile.
- Détecteur U.V. à 355 nm.
- Étalonnage :
 - Dérivé du n-valéraldéhyde avec la DNPH (la linéarité de la réponse a été vérifiée de 8,75 à 175 mg/m^3 pour un prélèvement de 30 L).
 - Dérivé de l'isovaléraldéhyde avec la DNPH (la linéarité de la réponse a été vérifiée de 17,5 à 350 mg/m^3 pour un prélèvement de 30 L).

 13/16	MÉTROPOL ALDÉHYDES	Fiche 001 Mise à jour 30/01/02
--	------------------------------	--

Détermination du coefficient de partage K_D

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30 L à 1 L/min	K_{D1} (%) n	K_{D2} (%) n	K_{D3} (%) n	K_{D1} (%) iso	K_{D2} (%) iso	K_{D3} (%) iso
10,5 mg (350 mg/m ³)	90,9	91,3	90,1	98,6	101,9	98,2
5,25 mg (175 mg/m ³)	88,6	91,4	94,8	99,2	98,6	96,6
0,525 mg (17,5 mg/m ³)	95,0	94,9	95,0	99,0	98,1	97,6

n-valéraldéhyde : valeur moyenne de K_D : 92,4 % ; écart-type : 2,5 %
 isovaléraldéhyde : valeur moyenne de K_D : 98,6 % ; écart-type : 1,4 %

Détermination du coefficient d'adsorption - désorption K_T

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30 L à 1 L/min	K_{T1} (%) n	K_{T2} (%) n	K_{T3} (%) n	K_{T1} (%) iso	K_{T2} (%) iso	K_{T3} (%) iso
10,5 mg (350 mg/m ³)	90,8	91,7	93,2	93,9	97,5	96,5
5,25 mg (175 mg/m ³)	91,5	89,3	92,2	96,0	98,9	94,1
0,525 mg (17,5 mg/m ³)	94,8	91,2	87,9	100,8	97,5	93,1

n-valéraldéhyde : valeur moyenne de K_T : 91,4 % ; écart-type : 2,02 %
 isovaléraldéhyde : valeur moyenne de K_T : 96,5 % ; écart-type : 2,5 %

Essais de conservation

Ces essais ont été conduits sur 8 jours. Les tubes sont conservés à 4°C et à l'abri de la lumière.

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 30 L à 1 L/min	K_{C1} (%) n	K_{C2} (%) n	K_{C3} (%) n	K_{C1} (%) iso	K_{C2} (%) iso	K_{C3} (%) iso
10,5 mg (350 mg/m ³)	93,3	92,6	91,7	91,5	95,6	92,5
5,25 mg (175 mg/m ³)	94,1	100,9	96,7	89,6	89,5	90,9
0,525 mg (17,5 mg/m ³)	96,1	96,1	95,9	91,1	91,5	91,5

n-valéraldéhyde : valeur moyenne de K_C : 95,3 % ; écart-type : 2,75 %
 isovaléraldéhyde : valeur moyenne de K_C : 91,5 % ; écart-type : 1,7 %

ANNEXE 3 EXEMPLES DE CHROMATOGRAMMES OBTENUS

n ET iso VALÉRALDÉHYDE

Conditions chromatographiques

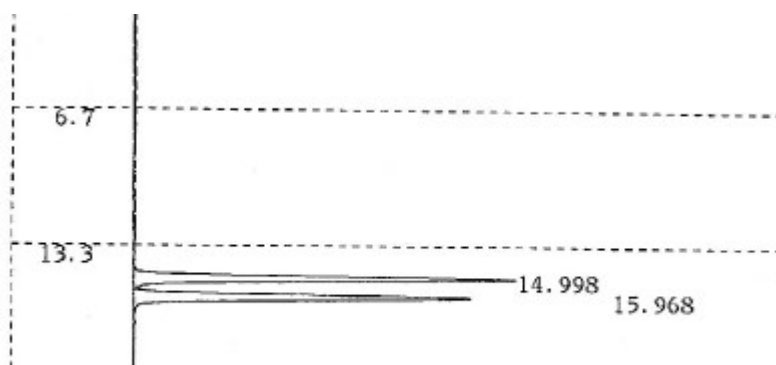
- Colonne : C18 KROMASIL - 5 microns - 250 x 4,6 mm.
- Phase mobile : acétonitrile/eau.
- Débit : 1 mL/min - Pression : environ 1000 psi.
- Détection : U.V. - longueur d'onde = 355 nm.
- Volume injecté : 20 µL (vanne Rhéodyne).
- Concentration des solutions de valéraldéhyde injectées : 1,5 mg/L.

Éluant : acétonitrile/eau (90/10)



Temps de rétention (en minutes)	Surface	Concentration	Nom
5,065	184 676	1,5 mg/L	isovaléraldéhyde
5,251	176 003	1,5 mg/L	n-valéraldéhyde

Éluant : acétonitrile/eau (70/30)



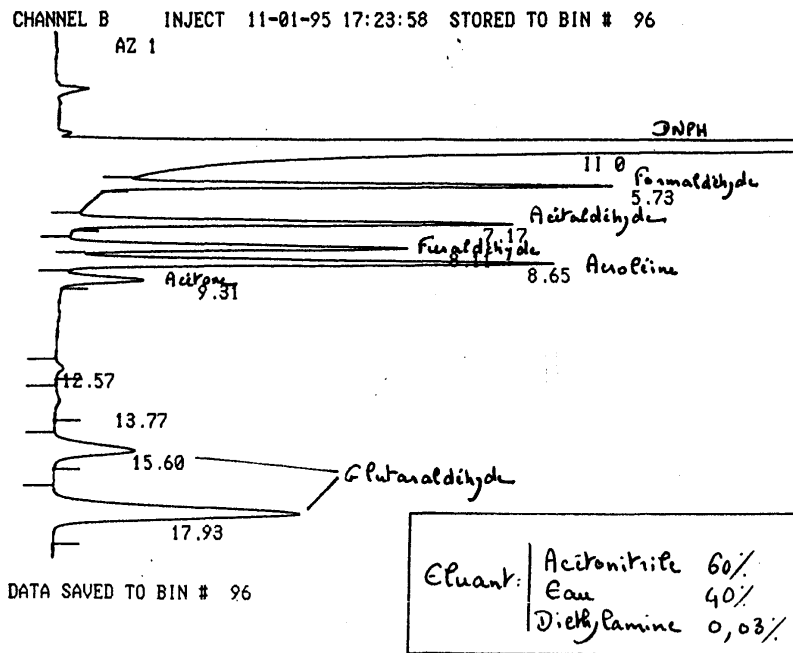
Temps de rétention (en minutes)	Surface	Concentration	Nom
14,998	183 460	1,5 mg/L	isovaléraldéhyde
15,968	168 569	1,5 mg/L	n-valéraldéhyde

CHROMATOGRAMME REGROUPANT PLUSIEURS ALDÉHYDES

Formaldéhyde ; acétaldéhyde ; furaldéhyde ; acroléine ; glutaraldéhyde : dérivés DNPH, à raison de 0,3 micromole environ dans 10 mL d'acétonitrile et en présence de 0,5 g de gel de silice imprégné.

Conditions chromatographiques

- Colonne : cartouche ALLTECH : SS 250 x 4,6 mm - ROSIL C18 - 5 microns.
- Phase mobile : acétonitrile 60 % - eau 40 % - 0,03 % diéthylamine.
- Débit : 1 mL/min - Pression : environ 1000 psi.
- Détection : U.V. - longueur d'onde = 360 nm.
- Volume injecté : 20 µL (vanne Rhéodyne).



INPUT OVERRANGE AT RT= 4.27

ALDEHYDES 11-01-95 17:23:58 CH= "B" PS= 1.

FILE 0. METHOD 0. RUN 39 INDEX 25 BIN 96

ANALYST: GBX

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	16.166	5.73	1678915 01
2	16.656	7.17	1729790 01
3	14.128	8.11	1467231 02
4	20.42	8.65	2120654 02
5	3.642	9.31	378189 03
6	0.349	12.57	36231 01
7	0.311	13.77	32254 01
8	6.297	15.6	653959 01
9	22.032	17.93	2288096 01
TOTAL	100.		10385319