

Déclaration de vérification

Environmental Technology Verification

Technologie	Profil'Air© dynamic
Numéro d'enregistrement	LNE040001-0
Numéro d'identification LNE	29105-0
Date d'émission	30/03/2015

Organisme de vérification		Proposant	
Nom	Laboratoire national de métrologie et d'essais	Nom	Ethera SA
Contact	M. Jean Luc Laurent	Contact	M. Frédéric HAMMEL
Adresse	1 rue Gaston Boissier 75015 Paris	Adresse	7, Parvis Louis Néel BP 50 F-38040 Grenoble Cedex 9
Téléphone	01 40 43 37 40	Téléphone	04 38 12 29 90
Courriel	etv@lne.fr	Courriel	info@ethera-labs.com
Internet	http://www.lne.fr	Internet	http://www.ethera-labs.fr

Le Directeur Général du LNE

Le Directeur Général de la société Ethera

Original signé

Original signé

Jean Luc Laurent

Frédéric HAMMEL



Ce document a été élaboré dans le cadre du programme national ETV piloté par l'ADEME pour le compte du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE) et du Ministère de l' Economie, de l'Industrie et du Numérique (MEIN), en cohérence avec le programme pilote ETV de l'Union européenne.

Cette vérification est disponible sur le site <http://www.verification-etv.fr>

Le programme de vérification ETV (*Environmental Technology Verification*) permet de vérifier de manière indépendante les performances des technologies environnementales innovantes¹.

Ce document constitue la déclaration de vérification. Il atteste des performances qui ont été vérifiées selon la procédure décrite dans le General Verification Protocol rédigé par la Commission européenne².

I. Description de la technologie

La technologie de mesure du formaldéhyde atmosphérique Profil'Air[®] permet de mesurer le formaldéhyde de l'air. Elle est basée sur un capteur composé d'un matériau nanoporeux ultrasensible, le Fluoral-P qui dispose d'une grande surface spécifique d'adsorption (800 m²/g). La porosité du matériau permet une pré-sélection physique du formaldéhyde par exclusion stérique en fonction de la taille des pores.

Le produit objet de la présente vérification est le Profil'Air[®] dynamic qui s'inscrit dans une gamme de produits Profil'Air[®] : le capteur est inséré dans une chambre dans laquelle l'air à analyser est introduit de façon dynamique au moyen d'une pompe.

La mesure se déroule en trois phases successives :

- le capteur est initialisé, c'est-à-dire que la valeur d'opacité initiale (valeur du "blanc") est mesurée *via* un spectrophotomètre de terrain et enregistrée dans la base de données Profil'Air[®] Manager.
- le capteur est exposé au formaldéhyde en mode « actif », par pompage d'un volume d'air pendant un temps d'exposition allant de quelques minutes à quelques heures.
- à l'issue de cette période d'exposition, l'opacité finale du capteur est mesurée et le logiciel de traitement calcule, à partir d'une droite d'étalonnage, la teneur en formaldéhyde correspondant à cette augmentation d'opacité.

Le kit de prélèvements et d'analyses "**Profil'Air[®] dynamic**" se compose de plusieurs éléments :

- le lecteur optique de terrain qui permet de lire le capteur avant et après son exposition à l'air contrôlé ;
- les capteurs (i.e., les consommables), qui diffèrent selon l'application, conditionnés dans des sachets en aluminium ;
- le module de pompage associé au module d'exposition dynamique.

1 – Plus d'information sur le programme ETV sur les sites <http://iet.jrc.ec.europa.eu/etv/> et <http://www.verification-etv.fr/>

2 – Le General Verification Protocol (GVP) est disponible à l'adresse <http://iet.jrc.ec.europa.eu/etv/reference-documents>



II. Applications

► II.1 Matrices

La matrice visée par la technologie est l'air.

► II.2 Objectifs

La technologie "Profil'Air® dynamic" a pour objectif de diagnostiquer la pollution de l'air intérieur par une mesure rapide, sensible, sélective et de terrain de la concentration en formaldéhyde atmosphérique.

La technologie "Profil'Air© dynamic" permet de réaliser des diagnostics pour la mesure à lecture directe du formaldéhyde dans les Etablissements Recevant du Public (ERP). Elle permet d'obtenir des valeurs fiables afin de les comparer aux valeurs réglementaires figurant dans les décrets n° 2011-1727 et n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 et du décret n° 2012-14 du 5 janvier 2012.

► II.3 Conditions opérationnelles de mise en œuvre

La technologie vérifiée est destinée à être utilisée dans un contexte de surveillance de la qualité de l'air intérieur. Pour les prélèvements, il faut veiller au bon fonctionnement de la pompe afin de garantir une valeur de débit fiable et par suite, respecter un certain volume de prélèvement.

► II.5 Récapitulatif des paramètres de performance

La technologie vérifiée est destinée à être utilisée dans un contexte de surveillance de la qualité de l'air intérieur.

Les performances vérifiées indiquées au chapitre 4 sont atteintes dans le cadre de prélèvements d'air intérieur. Cette utilisation est définie par les paramètres ci-dessous :

Paramètres	Valeurs	Dispositions légales en vigueur
Température d'utilisation (ambiante)	Comprise entre 15 °C et 40 °C	aucune
Humidité relative d'utilisation (ambiante)	Comprise entre 20 % et 80 %	
Gammes de concentrations en formaldéhyde	"Actif" : de 0 à 2000 ppb (soit de 0 à 2500 µg / m ³)	Pour les ERP (article R. 221-30 du Code de l'environnement) : décrets n° 2011-1727 (Valeurs Guides de l'Air Intérieur - ANSES) et n°2011-1728 (obligation de surveillance) du 2 décembre 2011 ; décret n°2012-14 (moyens d'aération et mesures dans les ERP) du 5 janvier 2012.
Durée d'échantillonnage minimale	Prélèvement "actif" : - 60 minutes à 7 ppb - 30 minutes à 15 ppb - 15 minutes pour une concentration supérieure à 100 ppb	
Durée de mise en œuvre	Quelques min (hors prélèvement) pour la vérification de l'étalonnage, l'initialisation de(s) capteur(s), la lecture initiale et la lecture finale.	aucune

III. Conception des tests

► III.1 Données existantes et données nouvelles

La société Ethera a réalisé de nombreux tests au cours du développement de sa technologie. Elle ne disposait toutefois pas de tests de validation finaux réalisés par une structure répondant aux exigences du General Verification Protocol.

L'ensemble des tests de vérification des performances ont été réalisés par le LNE. Ils sont consignés dans le rapport de test référencé P124646 – DMSI/1.

► **III.2 Conditions de laboratoire ou de terrain**

L'ensemble des tests a été réalisé en laboratoire.

► **III.3 Compositions des matrices**

Afin de vérifier la technologie, des mélanges gazeux de référence dynamique de formaldéhyde ont été constitués à différentes concentrations et taux d'humidité, tels que définis dans le protocole de vérification.

► **III.3 Paramètres des tests et des analyses / méthodes de tests et d'analyses / Paramètres mesurés**

Les tableaux ci-après décrivent, pour chaque paramètre mesuré, les tests préconisés ainsi que les méthodes à employer.

Type de mesure « active »	Paramètre(s) évalué(s)	Description	Proposition d'essais
Mono mesure	(a) Evaluer les paramètres métrologiques de chaque dispositif : . répétabilité . reproductibilité . linéarité . limite de détection "LOD" . limite de quantification "LOQ"	À partir d'échantillons calibrés de formaldéhyde dans une matrice "air" (méthode de génération par tube de perméation et vérification de la teneur en formaldéhyde par mesure optique), évaluer : . (a.1.) la LOD . (a.2.) la LOQ . (a.3.) la répétabilité . (a.4.) la reproductibilité . (a.5.) la linéarité / sensibilité (sur une gamme de 0 à 2000 ppb de formaldéhyde dans l'air pour le prélèvement ACTIF	<p>Pour 5 concentrations en formaldéhyde réparties sur la gamme : 5 - 25 - 100 - 1000 - 2000 ppb // durée d'exposition : 2 h pour 5 ppb et 25 ppb ; 15 min pour 100, 1000 et 2000 ppb</p> <p>Avec 10 capteurs ETHERA (5 capteurs issus d'un même lot et 2 lots de fabrication) pour chaque application (détermination de la LOD et de la LOQ à partir des valeurs initiales, avant exposition des capteurs) :</p> <p>Avec 5 lecteurs optiques (préalablement étalonnés avec qualification du capteur étalon) : au minimum, 5 lectures optiques pour l'expression d'un résultat de concentration et ce, pour chaque concentration et sur chaque lecteur optique A température et humidité fixées (conditions ambiantes du laboratoire)</p> <p>Avec 5 capteurs "absorbant + DNPH" (méthode de référence) pour chaque concentration.</p>
	(b) Evaluer la justesse	À partir d'échantillons calibrés de formaldéhyde dans une matrice "air" (méthode de génération par tube de perméation et vérification de la teneur en formaldéhyde par mesure optique) :	<p>Avec suivi en continu de la concentration générée en formaldéhyde par tube de perméation à la fois par gravimétrie et par QC optique, avec suivi de l'humidité et de la température.</p> <p>Avec suivi du débit de la pompe pour les prélèvements en mode ACTIF.</p>

Type de mesure « active »	Paramètre(s) évalué(s)	Description	Proposition d'essais
Mono mesure	(b) Evaluer la justesse	<p>. (b.1.) évaluer la justesse sur une gamme de concentrations en formaldéhyde de 0 à 2000 ppb</p> <p>. (b.2.) pour quelques concentrations de la gamme (0 à 2000 ppb), évaluer l'écart entre la valeur mesurée avec le capteur chimique ETHERA et la valeur obtenue via l'utilisation de la méthode de référence (cartouche DNPH) et/ou d'autres méthodes de suivi (ex. gravimétrie et spectroscopie).</p>	
	(c) Evaluer la robustesse (température, humidité), quelle que soit la durée d'exposition	(c) Etudier l'influence de l'humidité (comprise entre 20 % et 80 %) sur la mesure de la concentration en formaldéhyde dans une matrice "air", sur le domaine de linéarité du capteur, en fonction de la température de l'air prélevé (de 15 °C à 40 °C).	<p>Pour quelques concentrations en formaldéhyde réparties sur la gamme :5 - 25 - 50 ppb // durée d'exposition : 2 h pour 5 ppb ; toutes les 30 min jusqu'à 2 h (soit 4 durées) pour 25 ppb et 50 ppb</p> <p>Pour des conditions de température et d'humidité contrôlées :</p> <ul style="list-style-type: none"> - à humidité fixée et température variable : à 15 °C et à 40 °C - à humidité variable et température fixée : à une même température 20 °C, à 20% et à 80% d'humidité relative
	(d) Evaluer la sélectivité / spécificité	(d) Evaluer l'influence des interférents tels que l'acétaldéhyde, l'acétone, l'éthanol, l'acide nitrique et le toluène, sur la concentration en formaldéhyde mesurée.	<p>Nature des interférents testés :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Pour les interférents présents dans l'air intérieur pouvant interagir de façon préférentielle avec la molécule sonacétaldéhyde, famille des cétones : acétone ▪ Pour les interférents (autres que l'eau) présents dans de, le fluoral-P : famille des aldéhydes : l'air intérieur pouvant interagir de façon préférentielle avec les sites hydrophiles silanol / siloxane de la matrice sol-gel nanoporeuse et/ou le fluoral-P : famille des alcools : éthanol ▪ Pour les interférents présents dans l'air intérieur n'ayant a priori aucune affinité chimique pour la matrice sol-gel nanoporeuse et/ou le fluoral-P : molécule hydrophobe : toluène <p>Essais réalisés en présence et en l'absence de formaldéhyde :</p> <ul style="list-style-type: none"> - concentration en interférent (avec ou sans formaldéhyde) de l'échantillon à mesurer : 100 ppb - concentration en formaldéhyde de l'échantillon à mesurer : <ul style="list-style-type: none"> ✓ si interférent autre que l'acétaldéhyde : uniquement 100 ppb en formaldéhyde ✓ si acétaldéhyde : 3 concentrations en formaldéhyde selon chaque type de prélèvement

Type de mesure « active »	Paramètre(s) évalué(s)	Description	Proposition d'essais
Mono mesure et multi-mesure	e) Evaluer la stabilité / vieillissement du capteur	<p>Evaluer la stabilité / vieillissement du capteur en fonction des conditions de stockage, avant exposition:</p> <p>. (e.1.) sortir les capteurs du réfrigérateur, toujours dans leur emballage scellé, et les stocker dans les conditions ambiantes du laboratoire et évaluer la qualité de la mesure obtenue à partir d'un échantillon calibré en formaldéhyde dans l'air ;</p> <p>. (e.2.) stocker les capteurs au réfrigérateur entre 4 et 8 °C, dans leur emballage scellé durant 3 mois, 6 mois et 1 an et évaluer la qualité de la mesure obtenue à partir d'un échantillon calibré en formaldéhyde dans l'air.</p>	<p><u>Etude du vieillissement des capteurs sur une semaine :</u> Pour 20 capteurs conservés dans leur emballage scellé et dans les conditions ambiantes du laboratoire (sortis du frigo le jour J) :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ pour 4 capteurs par jour (2 capteurs de chaque mode), sur 5 jours ouvrés (J et de J+1 à J+4) : ▪ mesurer l'opacité du capteur avant et après exposition à une concentration en formaldéhyde de 50 ppb (les 3 premiers capteurs du jour J sont utilisés selon les préconisations décrites dans le manuel d'utilisation) ▪ répéter 7 fois l'opération : "exposition 15 min à 50 ppb + lecture optique" pour chaque capteur (mode multi-mesure), soit un total de 2 heures d'exposition cumulée par capteur <p><u>Etude du vieillissement des capteurs sur un an :</u> Pour 6 capteurs issus de lots différents conservés dans leur emballage scellé et à froid (voir le manuel d'utilisation pour les conditions de stockage) :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ uniquement en mode "Actif", pour 3 durées de stockage : 3, 6 et 12 mois ▪ mesurer l'opacité, avant et après exposition, à une concentration en formaldéhyde de 50 ppb, de 2 capteurs issus de 2 lots différents pour chaque durée de conservation ▪ répéter 7 fois l'opération : "exposition 15 min à 50 ppb + lecture optique" pour chaque capteur (mode multi-mesure), soit un total de 2 heures d'exposition cumulée par capteur
mono-mesure ou multi-mesure	f) Evaluer la dérive de l'appareil à court/moyen terme	<p>. (f.1.) <u>Etalonnage du lecteur optique grâce au capteur étalon</u> :</p> <p>. il s'agit d'évaluer la dérive du lecteur optique en fonction des sollicitations de l'équipement :</p> <p>. (f.1.1.) après une journée d'utilisation</p> <p>. (f.1.2.) après une semaine d'utilisation de l'appareil (le logiciel le demande chaque semaine, cf. manuel utilisateur)</p> <p>. (f.2.) <u>Contrôle du débit de la pompe</u> : il s'agit d'évaluer l'influence de la variation du débit sur la valeur de la concentration mesurée d'un échantillon de formaldéhyde calibré</p> <p><u>Remarques</u> : le manuel utilisateur précise : (i) en mode dynamique, la nécessité d'un débit d'air de 200 mL / min (+/- 5 %) au niveau du module d'exposition dynamique ; (ii) tout modèle de pompe présentant un débit d'aspiration de 200 mL / min convient.</p>	<p>voir section (a)</p> <p>Le lecteur est étalonné chaque jour, en début et en fin de campagne d'essais, avec un capteur étalon</p>

IV. Résultats de la vérification

► IV.1 Paramètres de performances

Performance du spectromètre

Performance métrologique testée	Valeur obtenue
Vérification de la réponse du spectromètre	<p>Ecart relatif de -5% entre la densité optique théorique donnée par la société ETHERA pour le capteur étalon et la valeur d'étalonnage LNE.</p> <p>Ecarts relatifs de -1,9% à 0,9% entre les densités optiques mesurées avec le spectromètre et la valeur d'étalonnage LNE.</p>
Dérive du dispositif en mode actif à court/moyen terme	Pas de dérive à court terme (sur la journée) et à moyen terme (3 mois).

Performances métrologiques, de justesse et de robustesse du dispositif Profil'Air® dynamic

Performance métrologique testée	Valeur obtenue
Justesse - à 5,02 nmol/mol - à 25,09 nmol/mol - à 100,65 nmol/mol - à 989,22 nmol/mol - à 2002,36 nmol/mol	Ecart relatif moyen de 13,9% Ecart relatif moyen de 12,6% Ecart relatif moyen de 0,4% Ecart relatif moyen de -4,0% Ecart relatif moyen de -19,5%
Linéarité	Bonne linéarité du système sur la gamme de mesure étudiée (0 à 2000 nmol/mol)
Limite de détection	1,3 nmol/mol
Limite de quantification	3,9 nmol/mol
Répétabilité - à 5,02 nmol/mol - à 25,09 nmol/mol - à 100,65 nmol/mol - à 989,22 nmol/mol - à 2002,36 nmol/mol	Ecart relatif de 1,8% Ecart relatif de 1,1% Ecart relatif de 0,7% Ecart relatif de 0,9% Ecart relatif de 1,1%
Reproductibilité - à 5,02 nmol/mol - à 25,09 nmol/mol - à 100,65 nmol/mol - à 989,22 nmol/mol - à 2002,36 nmol/mol	Ecart relatif de 18,3% Ecart relatif de 2,2% Ecart relatif de 0,7% Ecart relatif de 1,3% Ecart relatif de 1,6%

Performances métrologiques, de justesse et de robustesse du dispositif Profil'Air® dynamic (suite)

Performance métrologique testée	Valeur obtenue
Robustesse à 5, 25 et 50 nmol/mol - Influence de la température (15 à 40°C) - Influence de l'humidité relative (20 à 80%)	Pas d'influence significative de la température entre 15 et 40°C pour les 3 concentrations testées. Influence de l'humidité relative fonction du niveau de concentration (5, 25 et 50 nmol/mol). L'influence de l'humidité semble d'autant plus marquée pour de faibles concentrations en formaldéhyde (ex. 5 nmol/mol) associées à de fortes humidités relatives (> 50% HR).

► **IV.2 Paramètres opérationnels**

Les tests ont été réalisés dans des conditions opérationnelles représentatives de l'air intérieur.

► **IV.3 Paramètres environnementaux**

Paramètre de sélectivité / spécificité du dispositif Profil'Air® dynamic

Performance métrologique testée	Valeur obtenue
Sélectivité/spécificité - Influence de 100 nmol/mol d'acétone - Influence de 100 nmol/mol d'éthanol - Influence de 100 nmol/mol de toluène - Influence de 100 nmol/mol d'acétaldéhyde	Minoration de 12% à une concentration de 100 nmol/mol de formaldéhyde Minoration de 10% à une concentration de 100 nmol/mol de formaldéhyde Minoration de 6% à une concentration de 100 nmol/mol de formaldéhyde (a) Majoration de 45 % à une concentration de 5 nmol/mol de formaldéhyde (soit 0,023 nmol/mol de formaldéhyde par nmol/mol d'acétaldéhyde) (b) Majoration de 9% à une concentration de 25 nmol/mol de formaldéhyde (soit 0,023 nmol/mol de formaldéhyde par nmol/mol d'acétaldéhyde) (c) Minoration de 6% à une concentration de 50 nmol/mol de formaldéhyde (soit 0,032 nmol/mol de formaldéhyde par nmol/mol d'acétaldéhyde)

► IV.4 Paramètres supplémentaires

Paramètres de stabilité / vieillissement des capteurs dédiés au dispositif Profil'Air® dynamic

Performance métrologique testée	Valeur obtenue
Stabilité sur une semaine des capteurs mono-mesure et multi-mesure	Pas de dérive de la réponse sur une semaine
Vieillessement sur un an des capteurs multi-mesure	Dérive de la réponse des capteurs de 2,5 nmol/mol soit 6 % sur une année pour des concentrations de l'ordre de 40 nmol/mol

V. Informations supplémentaires

La présente vérification suppose une bonne reproductibilité du processus de fabrication des capteurs (consommables). Elle a pour objectif de valider les performances du kit de prélèvement en mode "actif" dans son intégralité. La reproductibilité intra- et inter-lots de capteurs est supposée ne pas avoir d'influence significative sur les paramètres métrologiques mesurés. Seuls des tests permettant d'évaluer la stabilité du capteur vis-à-vis du stockage et des conditions de prélèvement ainsi que sa sélectivité / spécificité par rapport au formaldéhyde ont été réalisés.

VI. Assurance qualité et écarts rencontrés

Le département "Métrologie des gaz et des aérosols" est accrédité selon la norme ISO 17025 pour la fabrication et l'analyse des mélanges gazeux. Ce département est également accrédité selon le guide ISO 34 en tant que producteur de matériaux de référence pour la fabrication de mélanges gazeux de référence par gravimétrie.

Les tubes à perméation utilisés pour la génération des mélanges gazeux de référence dynamiques sont pesés chaque mois avec une tolérance d'une semaine pour déterminer régulièrement le taux de perméation et ainsi diminuer l'incertitude sur la concentration générée.

Chaque mois, l'air et l'azote épurés du laboratoire sont analysés par FTIR de manière (i) à s'assurer du bon fonctionnement des filtres du circuit de distribution des gaz et (ii) à quantifier les différentes impuretés éventuellement présentes afin de garantir la justesse des concentrations des mélanges gazeux de référence dynamiques générés.

Les débitmètres gazeux utilisés pour la mesure des débits des mélanges gazeux de référence et du gaz de dilution sont étalonnés tous les ans avec une tolérance d'un mois.

Concernant l'analyse des cartouches DNPH, le LNE a retenu un laboratoire d'analyse accrédité COFRAC selon la norme ISO 17025 pour les analyses de formaldéhyde. De même que pour le LNE, ce laboratoire est régulièrement audité par le COFRAC pour renouveler son accréditation et obtenir des extensions.

Les tests réalisés dans le cadre de la présente vérification n'ont pas fait l'objet d'audits spécifiques. La qualité des résultats des tests est contrôlée par les audits internes et COFRAC. Lorsque des écarts sont constatés, ils sont traités via le logiciel AMELIA développé dans le cadre du système qualité du LNE pour gérer les anomalies, les réclamations et les améliorations.