



Document d'orientation

*Méthodes analytiques pour déterminer
la concentration en composés organiques volatils
et d'autres paramètres pour la réglementation relative
aux composés organiques volatils*



ISBN : 978-1-100-99179-5
N° de cat.: En14-65/2012F-PDF

Le contenu de cette publication ou de ce produit peut être reproduit en tout ou en partie, et par quelque moyen que ce soit, sous réserve que la reproduction soit effectuée uniquement à des fins personnelles ou publiques mais non commerciales, sans frais ni autre permission, à moins d'avis contraire.

On demande seulement :

- de faire preuve de diligence raisonnable en assurant l'exactitude du matériel reproduit;
- d'indiquer le titre complet du matériel reproduit et l'organisation qui en est l'auteur;
- d'indiquer que la reproduction est une copie d'un document officiel publié par le gouvernement du Canada et que la reproduction n'a pas été faite en association avec le gouvernement du Canada ni avec l'appui de celui-ci.

La reproduction et la distribution à des fins commerciales est interdite, sauf avec la permission écrite de l'administrateur des droits d'auteur de la Couronne du gouvernement du Canada, Travaux publics et Services gouvernementaux (TPSGC). Pour de plus amples renseignements, veuillez communiquer avec TPSGC au 613-996-6886 ou à droitdauteur.copyright@tpsgc-pwgsc.gc.ca.

Photos : © Environnement Canada

© Sa Majesté la Reine du chef du Canada, représentée par le ministre de l'environnement, 2012.

Also available in English

Table des matières

Méthodes d'analyse	5
A. Produits de finition automobile	5
Aperçu des méthodes d'analyse	6
Étape 1 – Détermination du contenu volatil par différence de poids.....	7
Étape 2 – Détermination de la teneur en eau	7
Étape 3 – Détermination des composés exclus	8
B. Revêtements architecturaux	10
Détermination de la concentration en COV	11
Aperçu des méthodes d'analyse	11
Références :	16
Méthodes de l'American Society for Testing and Materials*	17

Document d'orientation

Méthodes analytiques pour déterminer la concentration en composés organiques volatils et d'autres paramètres pour la réglementation relative aux composés organiques volatils

À la suite des consultations avec les intervenants au sujet des règlements sur les composés organiques volatils (COV), ce document d'orientation a été élaboré pour informer la communauté réglementée des méthodes analytiques qui seront utilisées par Environnement Canada pour vérifier la conformité avec la réglementation.

Plus précisément, ce document d'orientation commente les méthodes analytiques utilisées pour déterminer la concentration en COV et d'autres paramètres pour la réglementation relative aux composés organiques volatils suivante :

- A. *Règlement limitant la concentration en composés organiques volatils (COV) des produits de finition automobile¹, DORS/2009-197.*
- B. *Règlement limitant la concentration en composés organiques volatils (COV) des revêtements architecturaux², DORS/2009-264.*

La mention d'appellations commerciales ou de produits commerciaux dans ce document ne signifie pas nécessairement qu'Environnement Canada en approuve l'utilisation. Bien que l'on ait veillé à ce que le présent document reflète les exigences de la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999)* [LCPE (1999)], le *Règlement limitant la concentration en composés organiques volatils (COV) des produits de finition automobile* et le *Règlement limitant la concentration en composés organiques volatils (COV) des revêtements architecturaux*, cette Loi et ces règlements ont préséance sur le texte du présent document en cas de divergences ou d'incohérences. Ce document ne remplace ou ne modifie pas la Loi ou ces règlements. En fin de compte, il incombe aux réglementés de bien connaître le texte complet et l'application de ces règlements.

Toutes les méthodes décrites ici ont été élaborées, validées et approuvées par des organismes reconnus, comme l'American Society for Testing and Materials (ASTM), l'Environmental Protection Agency des États-Unis (US EPA), le California Air Resource Board (CARB), le Bay Area Air Quality Management District (BAAQMD), le South Coast Air Quality Management District (SCAQMD), le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) et d'autres encore. Toutes ces méthodes sont reconnues par Environnement Canada comme des méthodes de référence, toutefois, avec le temps, certaines d'entre elles renvoient inévitablement à des techniques et des instruments qui ont été remplacés par des équivalents modernes. Dans cette optique, toute référence à une méthodologie donnée dans ce texte devrait uniquement être considérée comme une recommandation. L'industrie et les laboratoires d'essais peuvent choisir d'utiliser d'autres méthodes équivalentes sur le plan fonctionnel, qui ont été convenablement testées et qui donnent des résultats équivalents ou plus précis. Cependant, tout laboratoire qui effectue une analyse dans le cadre de ces règlements doit être accrédité en vertu de la norme

¹ Disponible à l'adresse suivante : www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/fra/reglements/detailreg.cfm?intReg=118

² Disponible à l'adresse suivante : www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/fra/reglements/detailreg.cfm?intReg=117

ISO/CEI 17025: 2005 de l'Organisation internationale de normalisation, et son accréditation doit comprendre l'analyse du paramètre applicable dans son champ d'essai.

Le *Règlement limitant la concentration en composés organiques volatils (COV) des revêtements architecturaux* renvoie aussi à des méthodes d'essai concernant le temps de séchage et le taux de craie d'une surface. Ces méthodes serviront à déterminer la conformité et ne sont pas davantage détaillées dans le présent document d'orientation.

METHODES D'ANALYSE

La méthode d'analyse généralement utilisée aux États-Unis pour la détermination des COV dans les produits de consommation et les produits commerciaux est la méthode 310 du California Air Resources Board (CARB) [1]. Cette méthode s'applique à la détermination du pourcentage au poids de :

- COV dans une vaste gamme de produits de consommation, notamment les produits antisudorifiques et les désodorisants, ainsi que différents produits aérosols,
- COV dans les produits à faible pression de vapeur (COV-FPV).

Les composantes d'un produit qui ne répondent pas à la définition d'un COV ou qui sont exemptées du règlement sont soustraites des matières volatiles totales pour déterminer la teneur finale en COV d'un produit.

La méthode 310 du CARB comprend environ 22 méthodes d'analyse de référence indépendantes élaborées par l'ASTM, le NIOSH et la US EPA. Certaines de ces méthodes, si elles font techniquement toujours partie de la méthode 310 du CARB, ne sont plus pratiques et doivent être remplacées par des normes validées plus modernes ou mises en conformité avec la technologie moderne par des changements d'instruments. Tant que ces méthodes suivent le protocole d'origine de l'ASTM, elles peuvent être reconnues et acceptées comme des méthodes basées sur celles de l'ASTM.

A. PRODUITS DE FINITION AUTOMOBILE

Le *Règlement limitant la concentration en composés organiques volatils (COV) des produits de finition automobile* fixe des limites de concentration de COV pour 14 catégories de produits de finition automobile. Ce règlement interdit la fabrication, l'importation, la vente et la mise en vente au Canada de produits contenant des COV à des concentrations supérieures à la limite fixée. Les produits de finition automobile sont appliqués sur des véhicules à moteur et de l'équipement mobile lors de l'entretien, de la maintenance, de la réparation, de la restauration ou de la modification de leur surface. On trouve dans cette catégorie les apprêts réactifs, les apprêts, les apprêts d'impression, les revêtements de couleur et transparents, les revêtements de plateau de camionnette et les nettoyants de surface. Les interdictions visant la fabrication et l'importation de produits qui dépassent les limites de concentration en COV sont entrées en vigueur le 19 juin 2010, et celles concernant la vente et la mise en vente, le 19 décembre 2010.

Exclusions relatives aux COV :

Tout composé exclu de la définition des COV à l'annexe 1 de la LCPE (1999) [4] est exempté de la détermination de la concentration en COV du produit. L'acétate de *tert*-butyle ou acide acétique, le 1,1-diméthyléthyle, a aussi été ajouté à la liste de « composés exclus » aux fins du règlement. Toutefois, il convient de noter que l'acétate de *tert*-butyle est inscrit à l'annexe 1 de la LCPE (1999).

Détermination de la concentration en COV

Conformément au règlement, la concentration en COV dans un revêtement ou un nettoyant de surface est déterminée selon les équations suivantes :

– Concentration en COV d'un revêtement de finition automobile :

$$\text{Concentration en COV (g/L)} = (W_s - W_w - W_{ec}) / (V_m - V_w - V_{ec})$$

– Concentration en COV d'un nettoyant de surface destiné à la finition automobile :

$$\text{Concentration en COV (g/L)} = (W_s - W_w - W_{ec}) / V_m$$

Où :

Concentration en COV = concentration en COV exprimée en grammes par litre de revêtement ou de nettoyant de surface

W_s = poids des matières volatiles, en grammes

W_w = poids de l'eau, en grammes

W_{ec} = poids des composés exclus, en grammes

V_m = volume du revêtement ou du nettoyant de surface, en litres

V_w = volume d'eau, en litres

V_{ec} = volume des composés exclus, en litres

APERÇU DES MÉTHODES D'ANALYSE

Détermination de la concentration en COV dans les revêtements de finition automobile

La méthode 310 du CARB renvoie à la méthode 24 de l'EPA [5] pour la procédure de détermination de la concentration en COV dans les revêtements de finition automobile. Cette dernière sera utilisée pour vérifier la conformité avec les limites de concentration en COV pour les revêtements de finition automobile. La méthode 24 de l'EPA décrit les procédures pour la préparation et le traitement des échantillons divisées en plusieurs étapes, tout en renvoyant à différentes méthodes de l'ASTM dans le respect des règles. La méthode donne les meilleurs résultats lorsqu'elle est utilisée pour déterminer la portion volatile totale des revêtements traditionnels à base de solvant, surtout lorsqu'elle est associée à l'analyse directe des solvants exclus. Certains solvants exclus ne sont pas concernés par la méthode 24, mais il existe des méthodes d'essai de l'ASTM appropriées qui peuvent être utilisées. Par exemple, l'acétone peut être analysée à l'aide des méthodes D6133-02 ou D6438-05 de l'ASTM.

Les principales étapes à suivre afin de déterminer la concentration en composés organiques volatils dans les revêtements de finition automobile sont les suivantes :

Étape 1 – Détermination du contenu volatil par différence de poids

La méthode 24 de la EPA décrit la procédure pour déterminer le contenu volatil des revêtements à base d'eau ou de solvant par différence de poids et renvoie à la méthode D2369-07 de l'ASTM pour les peintures séchant à l'air et à la méthode D5403-93 (2007) de l'ASTM pour les revêtements à séchage par rayonnement. La quantité désignée de revêtement (en général de 0,3 à 1,0 g) est versée avec une seringue dans une coupelle en aluminium préconditionnée. Le préconditionnement est effectué en faisant chauffer les coupelles en aluminium à une température de 110 ± 5 °C pendant 30 minutes, après quoi elles sont transférées et entreposées dans un dessiccateur avant d'être utilisées (voir méthode D2369-07 de l'ASTM, section 5.2, pour de plus amples détails). L'échantillon est dispersé et chauffé à une température de 110 ± 5 °C pendant 60 minutes. Si l'échantillon dans la coupelle ne forme pas un mince film, on utilise un petit volume d'un solvant approprié, généralement de l'eau, de l'acétone et du méthanol, pour faciliter sa dispersion avant le chauffage. Si l'échantillon semble réagir avec la coupelle d'aluminium, il faut utiliser une coupelle de téflon à la place. Le pourcentage de composants volatils est calculé à partir de la perte de poids affichée. Un dessiccateur est utilisé pour refroidir les échantillons à la température ambiante avant la pesée et le conditionnement en flacons pour éviter l'absorption de vapeur d'eau provenant de l'air.

La méthode D5403-93 (2007) de l'American Society for Testing and Materials est la méthode d'essai standard pour déterminer le contenu volatil des revêtements, des encres et des adhésifs conçus pour être durcis par exposition à un rayonnement ultraviolet ou à un faisceau d'électrons accélérés. La quantité d'éléments volatils dans le revêtement durci est établie par différence de poids. À l'exception de l'utilisation de matériel spécialisé nécessaire au durcissement de la peinture, les procédures décrites dans cette méthode sont identiques à celles de la méthode 24.

Étape 2 – Détermination de la teneur en eau

Pour déterminer la teneur en eau des revêtements à base d'eau, la méthode 24 de l'EPA renvoie aux méthodes D3792-05 ou D4017-02 (2008) de l'ASTM. Dans la pratique, les deux méthodes sont utilisées de façon indépendante, et leurs résultats sont ensuite ramenés à une moyenne.

La méthode D3792-05 de l'ASTM est la méthode d'essai standard pour déterminer la teneur en eau par chromatographie en phase gazeuse avec injection directe. Une petite quantité (0,6 g) de peinture à base d'eau est ajoutée à la même quantité d'étalon interne (soit de l'alcool isopropylique anhydre soit du méthanol anhydre) et dilué dans 7 g de diméthylformamide (DMF) anhydre. Après avoir agité pendant 15 minutes, une petite portion aliquote (1 à 2 µL) du mélange est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur de conductivité thermique (DCT) et d'une colonne en acier inoxydable de 4 à 6 pi de long et de 1/8 po de diamètre extérieur, tapissée d'un revêtement de poly(tétrafluoroéthylène) et recouverte d'un matériau de garnissage en polymère poreux de 60 à 80 mesh (180 à 250 µm) (HayeSep R, C ou équivalent). De telles colonnes peuvent être obtenues par commande spéciale auprès de plusieurs fournisseurs.

La méthode D3792-05 de l'ASTM donne les meilleurs résultats avec les produits dont la teneur en eau se situe entre 15 et 75 %. Pour les échantillons contenant une très faible ou très forte teneur en eau, la méthode de Karl Fischer (KF) est généralement plus précise. La méthode D3792-05 de l'ASTM est souvent appliquée avec certaines modifications en fonction du type de solvant ou de matériau de garnissage de la colonne. De telles modifications sont acceptables, en partant du principe que la méthode modifiée a été adéquatement validée avant d'être utilisée. On sait que certains composants des propulseurs en aérosol interfèrent avec l'analyse et, en présence d'une telle interférence, le titrage de KF donnerait une teneur en eau inférieure à celle que l'on obtient avec la méthode D3792. L'inspection de la composition du propulseur par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrographie de masse avant l'analyse est recommandée puisque la connaissance de la composition de l'échantillon aiderait à déterminer la méthode la plus adaptée à une matrice de produit donnée.

La méthode D4017-02 de l'ASTM est la méthode d'essai standard pour déterminer la teneur en eau des peintures par titrage de KF. La méthode nécessite l'utilisation d'un appareil de KF automatisé, de réactifs de KF et d'un four à échantillons de KF, qui peuvent tous être obtenus auprès de fournisseurs fiables. La méthode s'applique à une vaste gamme de teneur en eau et est privilégiée pour l'analyse d'échantillons ayant de très faibles concentrations d'eau. En général, un petit échantillon de produit est ajouté à quelques mL de méthanol anhydre et mélangé dans la cellule KF. L'échantillon est ensuite titré avec le réactif approprié, et le point final du titrage est établi à partir d'une goutte dans un courant électrique entre les pôles de l'électrode de platine. Toutefois, si les produits sont insolubles dans le méthanol, ils ont tendance à former des balles qui contaminent l'électrode, ce qui perturbe l'analyse. Les polymères du latex dans les revêtements modernes sont sujets à un tel effet. Dans de telles situations, l'utilisation d'un four de séchage Karl Fischer en lien avec l'appareil de KF est nécessaire. À l'aide de cette procédure, un échantillon dans un flacon de préparation scellé est chauffé dans le four avant que l'humidité soit retirée de l'espace libre du flacon avec un jet de gaz inerte et sec. Après être passé dans le flacon, le gaz est dirigé vers l'appareil de KF, où la vapeur d'eau est retenue et sa quantité, calculée. Cette technique permet d'éviter l'interférence entre la matrice d'échantillon, le réactif de KF et l'électrode, et elle est préférable à l'injection directe de l'échantillon dans l'appareil de KF.

Étape 3 – Détermination des composés exclus

Pour déterminer la fraction de poids des composés spécifiquement exclus par la LCPE (1999) ou le règlement, la méthode 24 de l'EPA renvoie à la méthode D4457-02 (2008) de l'ASTM.

La méthode D4457 de l'ASTM est la méthode d'essai standard pour déterminer la présence de dichlorométhane (DCM) et de 1,1,1-trichloroéthane (TCE) dans les peintures et revêtements par injection directe dans un chromatographe en phase gazeuse. La méthode a été revue et son utilisation a été de nouveau approuvée en 2008. La méthode a été évaluée pour les systèmes à base de nitrate de cellulose, de résine alkyde, de vinyle et de styrène-butadiène. Elle n'a pas encore été évaluée pour d'autres préparations, mais on croit qu'elle pourrait être appliquée. L'étendue de mesure établie pour cette méthode d'essai est de 32 à 78 % pour le DCM et de 31 à 65 % pour le TCE; toutefois, il n'y a aucune raison de penser que la méthode ne fonctionnera pas en dehors de ces plages de valeurs. Le propan-1-ol est utilisé dans la méthode comme étalon interne; si la peinture contient ce composé, un alcool différent doit alors être utilisé. La préparation de l'échantillon est simple, avec peu d'étapes : 5 g de la peinture combinés à 16 g de

diméthylformamide dans un flacon auquel on ajoute 2 g d'étalon interne. Le flacon est ensuite fermé par sertissage ou avec un septum, agité puis centrifugé pendant 5 minutes à 1000 tours/min pour faciliter la sédimentation. Un échantillon de 1 µL de surnageant de la solution est ensuite injecté dans le chromatographe en phase gazeuse muni de deux colonnes garnies et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). La première colonne est en acier inoxydable, mesure 40 po, a un diamètre externe de 1/8 po (100 cm × 3,2 mm) et est garnie de laine de verre pour emprisonner tout matériau non volatil et minimiser l'accumulation de boue dans la deuxième colonne. La deuxième colonne est en acier inoxydable et mesure 4 pi, avec un diamètre externe de 1/8 po (122 cm × 3,2 mm), et est garnie de matériau de garnissage en polymère poreux de 80 à 100 mesh (150-180 µm). La quantité d'analytes dans le revêtement est calculée à partir de la réponse du détecteur par rapport aux normes.

Une méthode plus récente se base sur la chromatographie en phase gazeuse avec ionisation de flamme ou discrimination de masse. La série de solvants dénués d'éléments volatils, y compris le DCM et le TCE, est séparée sur une colonne capillaire standard DB-624 de 30 m ayant un diamètre interne de 0,32 mm (épaisseur de film de 1,8 µm). Les échantillons de produit sont préparés comme des dilutions poids/volume de 1:10 dans un solvant organique, le plus souvent du 1-méthoxypropan-2-ol. Après le mélange, la solution est filtrée au besoin afin d'enlever tout matériau insoluble, et les échantillons dilués sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse avec ionisation de flamme ou discrimination de masse. Les données sont exprimées sous forme de fraction de poids de l'analyte dans le produit. Cette méthode peut permettre d'analyser des séries relativement longues de COV, notamment l'éthanol, l'acétone et les siloxanes méthylés volatils (SMV) en plus du DCM, du TCE et du *tert*-butyl-acétate.

Détermination de la concentration en COV dans les nettoyeurs de surface

La concentration en COV dans les nettoyeurs de surface est déterminée par la méthode 24 de l'EPA décrite ci-dessus.

Détermination de la concentration acide et du poids des solides d'un apprêt réactif

Dans l'annexe du règlement, un apprêt réactif est défini comme un revêtement contenant au moins 0,5 % d'acide en poids et au plus 16 % de solides en poids et qui est conçu pour être appliqué directement sur des surfaces métalliques nues afin de fournir une résistance à la corrosion et de faciliter l'adhésion des revêtements subséquents. La détermination de la teneur acide et de la quantité de solides en poids est nécessaire pour évaluer si le revêtement entre dans cette catégorie.

La détermination de la teneur acide dans un apprêt réactif peut s'appuyer sur la technique D1613-06 de l'ASTM. Cette méthode d'essai a été mise au point pour les échantillons ayant une teneur acide inférieure à 0,05 % et une légère modification de la procédure pourrait être nécessaire pour permettre de déceler des concentrations acides plus élevées dans ces produits. La réduction du volume d'échantillon de l'apprêt réactif et l'augmentation de la concentration en titrant (hydroxyde de sodium, NaOH) permet d'augmenter la limite d'acidité de la méthode. La masse de l'acide neutralisée dans l'échantillon est calculée à partir du poids moléculaire de l'acide et de la stoechiométrie de sa réaction avec le NaOH.

La détermination du poids des solides présents dans l'échantillon suit les lignes directrices établies dans la méthode 24 de l'EPA.

B. REVÊTEMENTS ARCHITECTURAUX

Le *Règlement limitant la concentration en composés organiques volatils (COV) des revêtements architecturaux* fixe les limites nationales de concentration en COV pour 53 catégories de revêtements architecturaux. Ce règlement interdit la fabrication, l'importation, la vente et la mise en vente au Canada de produits contenant des COV à des concentrations supérieures à la limite fixée. Le règlement s'applique avec quelques exceptions pour les revêtements architecturaux généraux, les revêtements d'entretien industriel à hautes performances et les revêtements de marquage routier. Parmi ceux-ci, on retrouve les peintures, les teintures, les laques et d'autres revêtements.

Les revêtements architecturaux comprennent les peintures, les teintures, les vernis, les apprêts et les scellants, etc., qui sont destinés à des applications sur le terrain dans un cadre résidentiel, commercial, institutionnel et industriel. Ce secteur est subdivisé en trois grands sous-secteurs : revêtements architecturaux généraux (pour les consommateurs), les revêtements de marquage routier et les revêtements d'entretien industriel. Les revêtements architecturaux généraux comprennent ceux qui sont appliqués sur les surfaces intérieures et extérieures des bâtiments, des meubles, des clôtures, du béton, de l'asphalte et d'autres surfaces, soit par des consommateurs soit par des professionnels. Les revêtements de marquage routier sont utilisés sur les routes, habituellement par des applicateurs institutionnels et privés. Les revêtements d'entretien industriel sont utilisés afin de protéger les surfaces exposées à des conditions extrêmes ne se trouvant pas dans des milieux résidentiels; ils ne sont généralement pas vendus aux consommateurs et sont le plus souvent appliqués lors des opérations d'entretien.

Les émissions de COV provenant des revêtements architecturaux résultent de l'utilisation de revêtements à base de solvant ou à base d'eau. En raison de l'application sur le terrain de ces revêtements, il est impossible de contrôler (récupérer) l'émission de COV au point d'utilisation. Afin de protéger l'environnement et la santé des Canadiens contre les effets de la pollution atmosphérique, le règlement établit la limite de concentration en COV pour 53 catégories de revêtements architecturaux [6]. On s'attend à ce que l'industrie réduise les émissions de COV provenant des revêtements architecturaux par la reformulation de leurs produits afin que ceux-ci contiennent des concentrations inférieures en COV.

Exclusions relatives aux COV :

Tout composé exclu de la définition des composés organiques volatils dans l'annexe 1 de la LCPE (1999) [4] est exempté de la détermination de la concentration en composés organiques volatils du produit. L'acétate de *tert*-butyle ou acide acétique, le 1,1-diméthyléthyle ester, a aussi été ajouté à la liste des « composés exclus » aux fins du règlement. Toutefois, il convient de noter que l'acétate de *tert*-butyle est toujours inscrit à l'annexe 1 de la LCPE (1999).

DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION EN COV

Conformément au règlement, la concentration en COV d'un revêtement architectural et d'un revêtement à faible teneur en solides est déterminée selon les équations suivantes :

– Concentration en COV d'un revêtement architectural :

$$\text{Concentration en COV (g/L)} = (W_s - W_w - W_{ec}) / (V_m - V_w - V_{ec})$$

– Concentration en COV d'un revêtement à faible teneur en solides :

$$\text{Concentration en COV (g/L)} = (W_s - W_w - W_{ec}) / V_m$$

Où :

Concentration en COV = concentration en COV, en grammes par litre de revêtement architectural ou de revêtement à faible teneur en solides

W_s = poids des matières volatiles, en grammes

W_w = poids de l'eau, en grammes

W_{ec} = poids des composés exclus, en grammes

V_m = volume de revêtement architectural ou de revêtement à faible teneur en solides, en litres

V_w = volume d'eau, en litres

V_{ec} = volume des composés exclus, en litres

APERÇU DES MÉTHODES D'ANALYSE

Détermination de la concentration en COV des revêtements architecturaux

La méthode 24 de l'EPA [5] sert souvent à déterminer la quantité de matières volatiles et la teneur en eau des revêtements architecturaux. La méthode décrit la procédure pour déterminer le contenu volatil des revêtements à base d'eau ou de solvant par différence de poids et renvoie à la méthode D2369-07 de l'ASTM pour les peintures séchant à l'air et à la méthode D5403-93 (2007) de l'ASTM pour les revêtements à séchage par rayonnement. La quantité désignée de revêtement (en général de 0,3 à 1,0 g) est versée avec une seringue dans une coupelle en aluminium préconditionnée. Le préconditionnement est effectué en faisant chauffer les coupelles en aluminium à une température de 110 ± 5 °C pendant 30 minutes, après quoi elles sont transférées et entreposées dans un dessiccateur avant d'être utilisées (voir méthode D2369-07 de l'ASTM, section 5.2, pour de plus amples détails). L'échantillon est dispersé et chauffé à une température de 110 ± 5 °C pendant 60 minutes. Si l'échantillon dans la coupelle ne forme pas un mince film, on utilise un petit volume d'un solvant approprié, généralement de l'eau, de l'acétone et du méthanol, pour faciliter sa dispersion avant le chauffage. Si l'échantillon semble réagir avec la coupelle d'aluminium, il faut utiliser une coupelle de téflon à la place. Le pourcentage de composants volatils est calculé à partir de la perte de poids affichée. Un dessiccateur est utilisé pour refroidir les échantillons à la température ambiante avant la pesée et le conditionnement en flacons pour éviter l'absorption de vapeur d'eau provenant de l'air.

Il a été déterminé que la méthode 24 n'était pas aussi précise pour les revêtements architecturaux à base d'eau à faible teneur en COV que pour les revêtements à base de solvant [7]. Pour ces revêtements, la méthode D6886-03 de l'ASTM est mieux adaptée. La méthode D6886-03 de l'ASTM a été spécifiquement élaborée pour les revêtements ayant moins de 5 % de composés organiques volatils en poids et est recommandée quand la méthode 24 donne des résultats non uniformes ou autrement douteux. Contrairement à la méthode 24, qui s'appuie sur les mesures globales de la concentration en COV par la perte de poids, la méthode D6886 analyse chaque COV séparément, puis les combine pour obtenir la valeur totale. Selon la procédure D6886, un échantillon de peinture est dilué dans du tétrahydrofurane (THF) avant d'être injecté dans un chromatographe en phase gazeuse. Il existe plusieurs modifications à cette méthode [8], et il a été signalé que l'eau était un bon solvant de remplacement au THF. L'utilisation de la technique d'échantillonnage par espace vide statique a été testée comme solution de remplacement possible pour l'injection directe de l'échantillon, avec des résultats prometteurs [8].

La détermination des COV dans les revêtements de marquage routier à composants multiples [9] est décrite dans l'annexe A de la sous-partie D de la partie 59 du titre 40 du *Code of Federal Regulations*. La méthode s'applique spécifiquement aux peintures au méthacrylate à composants multiples utilisées pour le marquage routier. La peinture est durcie, tel qu'il est décrit dans la méthode 24 de l'EPA, puis refroidie dans un dessiccateur jusqu'à atteindre la température ambiante. Le film qui se forme à la surface de la peinture est ensuite brisé, et la peinture est durcie une deuxième fois dans le four. La somme de la perte de poids au cours des deux étapes de durcissement est utilisée pour calculer la teneur en éléments volatils de la peinture.

En plus de la méthode D4457 de l'ASTM à laquelle renvoie la méthode 24, la détermination des composés exclus des revêtements architecturaux peut être effectuée à partir des méthodes de référence du (BAAQMD) et (ou) du (SCAQMD) :

- méthode 41 du BAAQMD pour la détermination du parachlorobenzotrifluoride [10]
- méthode 43 du BAAQMD pour la détermination des siloxanes méthylés [11]
- méthode 303-91 du SCAQMD pour la détermination des composés exclus [12]

La méthode 41 du BAAQMD [10] s'applique à la détermination des COV dans les revêtements à base de solvant et des matériaux connexes contenant du parachlorobenzotrifluoride. La méthode décrit les procédures pour déterminer la teneur en éléments volatils des revêtements, qui sont essentiellement les mêmes que celles de la méthode 24 de l'EPA. En outre, elle décrit la détermination du parachlorobenzotrifluoride (PCBTF) dans ces revêtements par chromatographie en phase gazeuse avec ionisation de flamme, en utilisant de l'éthanol comme étalon interne. La séparation chromatographique est réalisée à l'aide d'une colonne en acier inoxydable de 12 pi ayant un diamètre externe de 1/8 po et garnie d'un des adsorbants spécifiés (SP 2100, Carbowax 1 500 ou Supelcoport), ou encore d'une colonne capillaire DB-WAX de 60 m ayant un diamètre interne de 0,32 mm et une épaisseur de film de 0,5 µm. L'utilisation de la colonne capillaire DB-WAX est recommandée sur une colonne garnie pour la séparation de chromatographie en phase gazeuse.

La méthode 43 du BAAQMD [11] s'applique à la détermination des méthylsiloxanes volatils (MSV) dans les revêtements à base de solvant. La méthode décrit la détermination de 5 méthylsiloxanes

volatils exclus de la définition des COV aux États-Unis et au Canada : hexaméthylsiloxane, octaméthyltrisiloxane, décaméthyltétrasiloxane, octaméthylcyclotétrasiloxane et décaméthylcyclopentasiloxane. La concentration de ces composés est déterminée par chromatographie en phase gazeuse avec ionisation de flamme, en utilisant du *n*-octane comme étalon interne. La séparation est effectuée dans une colonne capillaire DB-1 de 60 m ayant un diamètre interne de 0,32 mm et une épaisseur de film de 1 µm. L'échantillon est dissout dans du disulfure de carbone (CS₂) et ajouté à l'étalon interne avant d'être injecté dans le chromatographe en phase gazeuse. Une autre méthode de chromatographie en phase gazeuse avec ionisation de flamme de rechange basée sur l'utilisation d'une colonne DB-624 (30 m × 0,32 mm de diamètre interne × épaisseur de film de 1,8 µm) de 1-méthoxypropan-2-ol (mPa) comme solvant est aussi applicable. Cette dernière méthode est préférable quand la toxicité et l'inflammabilité sont une source de préoccupation.

La méthode 303 – 91 du SCAQMD [12] s'applique à la détermination de deux composants exclus : le dichlorométhane (DCM) et le trichloroéthane (TCE) dans la portion volatile des revêtements. Les revêtements sont d'abord distillés en suivant la méthode 302-91 du SCAQMD (distillation des solvants des peintures, des revêtements et des encres). Le distillat est ensuite dilué dans un mélange d'isooctane et de perchloroéthylène. La présence de DCM et (ou) de TCE est d'abord détectée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse et, si elle est confirmée, la quantification est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à conductivité thermique. La séparation chromatographique est réalisée à l'aide d'une colonne en acier inoxydable de 20 pi ayant un diamètre externe de 1/8 po et garnie de SP1000 à 10 % sur Supelcoport de 80 à 100 mesh.

La méthode 302-91 du SCAQMD [13] décrit la distillation sous vide des solvants des peintures, des revêtements et des encres afin de recueillir la fraction volatile pour analyse chimique ultérieure. Un échantillon est chauffé dans un bain d'huile de silicone sous vide (2 torr) jusqu'à ce que le bain atteigne une température de 200 °C ou que l'échantillon se solidifie. Un piège à azote liquide froid sert à recueillir le distillat.

Détermination de la concentration acide d'un apprêt réactif

La concentration acide d'un apprêt réactif peut être analysée à partir de la méthode D1613-06 de l'ASTM. Cette méthode d'essai a été élaborée pour les échantillons ayant une teneur acide inférieure à 0,05 % et une légère modification à la procédure pourrait être nécessaire pour les concentrations acides plus élevées dans certains produits. La réduction du volume d'échantillon et l'augmentation de la concentration en titrant (hydroxyde de sodium, NaOH) permet d'augmenter la limite d'acidité de la méthode. La masse de l'acide neutralisée dans l'échantillon est calculée à partir du poids moléculaire de l'acide et de la stoechiométrie de sa réaction avec le NaOH.

Détermination de l'indice de propagation de la flamme d'un revêtement ignifuge

La méthode E84-07 de l'ASTM peut être utilisée pour déterminer l'indice de propagation de la flamme d'un revêtement ignifuge. Il s'agit d'une norme historique qui a été récemment remplacée par une version E84-10b, plus récente. La norme est utilisée pour mesurer la réponse des matériaux testés à la chaleur et à la flamme dans des conditions de test contrôlées. L'échantillon

standardisé est chauffé dans une chambre de combustion avec une flamme provenant d'une torche de gaz. La propagation et la température de la flamme dans la chambre de combustion sont mesurées sur la distance et les intervalles de temps spécifiés. Un photomètre utilisé à la fin de la chambre de combustion sert à mesurer le changement dans l'atténuation de la lumière incidente attribuable à une fumée passante, des particules et d'autres effluents présents dans l'air d'évacuation. On utilise la distance de propagation de la flamme, la température de la chambre et les changements dans les mesures des cellules photoélectriques pour calculer la propagation de la flamme et les indices développés de la fumée.

Détermination de la résistance au feu d'un revêtement résistant au feu

La méthode E119-07a de l'ASTM peut être utilisée pour déterminer le degré de résistance au feu d'un revêtement résistant au feu. Les paragraphes 45 à 49 de cette méthode font référence à la performance des membranes protectrices dans les murs, les partitions et les toitures. Cette norme a été remplacée par une nouvelle version, intitulée E119-10b. Plusieurs laboratoires ont obtenu l'accréditation pour effectuer les tests selon la méthode E119 et il est possible de communiquer avec eux pour obtenir des renseignements plus détaillés.

Détermination du lustre d'un revêtement pour calcimine, d'un émail à séchage rapide, de tout autre revêtement mat qui n'est pas visé aux articles 1 à 50, de tout autre revêtement non mat qui n'est pas visé aux articles 1 à 50 et de tout autre revêtement très lustré qui n'est pas visé aux articles 1 à 50

Le lustre de certains revêtements architecturaux décrits dans le règlement peut être déterminé conformément à la méthode D523-89 (nouvelle approbation 1999) de l'ASTM. Cette norme a été remplacée par la méthode D523-08. Les mesures du lustre obtenues avec ces méthodes d'essai sont obtenues en comparant la réflexion plane (miroir) de l'échantillon et celle d'un étalon de verre noir.

Détermination de la concentration en métal d'un revêtement à pigments métalliques

La méthode 318-95 du SCAQMD peut être utilisée pour la concentration en métal d'un revêtement à pigments métalliques [14]. Les particules cristallines affichant des diagrammes de diffraction des rayons X uniques caractéristiques de leur structure cristalline, un échantillon sec d'échantillon est moulu jusqu'à former une poudre homogène qui est analysée par diffraction des rayons X. La concentration des particules de métal élémentaires est déterminée en comparant l'intensité intégrée de l'échantillon à celle de la norme connue. La méthode a été validée pour la détermination du pourcentage pondéral d'aluminium élémentaire dans les revêtements, mais peut également s'appliquer à d'autres métaux élémentaires ou matériaux cristallins pour lesquels des normes appropriées sont disponibles. L'ajout de silicone comme étalon interne sert à normaliser l'intensité mesurée de l'analyte et à réduire au minimum les effets de l'emballage, et il compense partiellement les variations de densité.

Détermination de la résistance aux rayonnements d'un revêtement nucléaire

La résistance aux rayonnements d'un revêtement nucléaire doit être déterminée conformément à la méthode D4082-02 de l'ASTM. L'ASTM a remplacé cette norme par une version plus récente, la D4082-10. La méthode décrit une procédure standard pour l'évaluation de la tolérance à vie aux rayonnements de revêtements destinés à être utilisés dans les centrales nucléaires. Elle vise à fournir un essai uniforme pour évaluer la pertinence des revêtements utilisés dans les centrales électronucléaires, dans des conditions d'exposition à vie aux rayonnements de ces installations. Le champ d'énergie gamma à la position de l'échantillon d'essai de 1×10^6 rads/h est recommandé à moins d'indication contraire dans le permis. Une dose totale de rayonnements accumulés de 1×10^9 est recommandée pour la plupart des tests.

Détermination de la résistance chimique d'un revêtement nucléaire

La résistance chimique d'un revêtement nucléaire doit être déterminée conformément à la méthode D3912-95 (R2001) de l'ASTM. L'ASTM a remplacé cette norme par une version plus récente : D3912-10. La méthode est destinée à être utilisée comme test de dépistage pour évaluer les revêtements sur l'acier et les substrats de béton. Elle concerne les revêtements destinés à subir une exposition chimique à court terme ou occasionnelle comme les éclaboussures ou les déversements chimiques et les revêtements destinés à l'immersion quasi-continue dans des produits chimiques. Les tests sont effectués à la température ambiante et évaluent les changements dans les propriétés physiques comme le décomplexage, le cloquage, la craquelure, le ramollissement ou la décoloration. Les tests sont de nature qualitative, et on utilise souvent des qualificatifs tels que « faible, modéré ou extrême » pour décrire la gravité des effets pour lequel aucune référence ASTM n'existe.

RÉFÉRENCES :

- [1] CARB Method 310 – Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) in Consumer Products and Reactive Organic Compounds in Aerosol Coating Products. Environmental Protection Agency de la Californie, Air Resources Board, adoptée le 25 septembre 1997 et modifiée le 5 mai 2005.
- [2] *Regulation for Reducing Ozone from Aerosol Coating Product Emissions*, Title 17, CCR, sections 94520-94528.
- [3] *Règlement limitant la concentration en composés organiques volatils (COV) des produits de finition automobile*, Résumé de l'étude d'impact de la réglementation, *Gazette du Canada*. Partie II, vol. 143 (n° 14), p. 1348-1399.
- [4] *Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999)*, Modification à l'annexe 1, DORS/2003-229, *Gazette du Canada*. Partie II, vol. 142, n° 4, p. 1864-1865.
- [5] EPA Method 24 – Determination of Volatile Matter Content, Water Content, Density, Volume Solids and Weight Solids of Surface Coatings, Appendix A-7, Part 60, Chapter 1 of Title 40 of the *Code of Federal Regulations* of the United States.
- [6] *Règlement limitant la concentration en composés organiques volatils (COV) des revêtements architecturaux*, *Gazette du Canada*. Partie II, vol. 143, (n° 20), p. 1855-1915.
- [7] Brickweg *et al.*, 2007. Comprehensive VOC analysis method for architectural coatings, JCT Coatings Tech, *Technology Today*, janvier 2007.
- [8] Jones, D.R., Wills, M.T. 2006. Development of an improved VOC analysis method for architectural coating, Quarterly Progress Report for California Air Resources Board and California Environmental Protection Agency, 28 février 2006.
- [9] 40 CFR 59, subpart D, appendix A, Determination of Volatile Matter Content of Methacrylate Multicomponent Coatings Used as Traffic Marking Coatings, 64 Fed. Reg. 35002 (30 juin 1999).
- [10] Bay Area Air Quality Management District (BAAQMD) Method 41, Determination of Volatile Organic Compounds in Solvent-Based Coatings and Related Materials Containing Parachlorobenzotrifluoride, modification proposée le 4 février 2004.
- [11] Bay Area Air Quality Management District (BAAQMD) Method 43, Determination of Volatile Methylsiloxanes in Solvent-Based Coatings, Inks, and Related Materials, modification proposée le 4 février 2004.
- [12] South Coast Air Quality Management District (SCAQMD) Method 303-91, Determination of Exempt Compounds, révisée en février 1993.
- [13] South Coast Air Quality Management District (SCAQMD) Method 302-91, Distillation of Solvents from Paints, Coatings and Inks, approuvée le 1^{er} juin 1991, révisée en février 1993.
- [14] South Coast Air Quality Management District (SCAQMD) Method 318-95, Determination of Weight Percent Elemental Metal in Coatings by X-Ray Diffraction, approuvée en juillet 1996.

Méthodes de l'American Society for Testing and Materials*

- D523-89 (norme actuelle D523-08) Standard Test Method for Specular Gloss
- D1613-06 Standard Test Method for Acidity in Volatile Solvents and Chemical Intermediates Used in Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products
- D2369-07 Standard Test Method for Volatile Content of Coatings
- D3792-05 Standard Test Method for Water Content of Coatings by Direct Injection into a Gas Chromatograph
- D3912-95 Standard Test Method for Chemical Resistance of Coatings Used in Light-Water Nuclear Power Plants
- D3912-10 Standard Test Method for Chemical Resistance of Coatings and Linings for Use in Nuclear Power Plants
- D4017-02 (2008) Standard Test Method for Water in Paints and Paint Materials by Karl Fischer Method
- D4082-02 Standard Test Method for Effects of Gamma Radiation on Coatings for Use in Light-Water Nuclear Power Plants
- D4082-10 Standard Test for Effects of Gamma Radiation on Coatings for Use in Nuclear Power Plants
- D4359-90 (2006) Standard Test Method for Determining Whether a Material Is a Liquid or a Solid
- D4457-02 (2008) Standard Test method for Determination of Dichloromethane and 1,1,1-Trichloroethane in Paints and Coatings by Direct Injection into a Gas Chromatograph
- D5403-93 (2007) Standard Test Method for Volatile Content of Radiation Curable Materials
- D6133-02 (2008) Standard Test Method for Acetone, *p*-Chlorobenzotrifluoride, Methyl Acetate or *t*-Butyl Acetate Content of Solventborne and Waterborne Paints, Coatings, Resins, and Raw Material by Direct Injection into a Gas Chromatograph
- D6438-05 Standard Test Method for Acetone, Methyl Acetate, and Parachlorobenzotrifluoride Content of Paints, and Coatings by Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography
- D6886-03 Standard Test Method for Speciation of Volatile Organic Compounds in Low VOC Content Waterborne Air-Dry Coatings by Gas Chromatography
- E84-07 (norme actuelle E84-10b) Standard Test Method for Surface Burning Characteristics of Building Material)
- E119-07 (norme actuelle E119-10b) Standard Test Methods for Fire Tests of Building Construction and Materials

* Les méthodes sont publiées selon une désignation fixe, avec une lettre majuscule suivie d'un chiffre. Le deuxième chiffre immédiatement après la désignation indique l'année d'adoption d'origine ou, dans le cas d'une révision, l'année de la dernière révision. Un chiffre entre parenthèses indique l'année de la dernière approbation. En règle générale, il y a lieu d'utiliser la révision la plus récente de la méthode, sauf indication contraire.

WWW.ec.gc.ca

Pour des renseignements supplémentaires :

Environnement Canada

Informathèque

10, rue Wellington, 23^e étage

Gatineau (Québec) K1A 0H3

Téléphone : 1-800-668-6767 (au Canada seulement) ou 819-997-2800

Télécopieur : 819-994-1412

ATS : 819-994-0736

Courriel : enviroinfo@ec.gc.ca