
**Peintures et vernis — Détermination du
taux de lixiviation des biocides contenus
dans les peintures antisalissures —**

Partie 4:

**Détermination de la concentration de
pyridine-triphénylborane (PTPB) dans
l'extrait et calcul du taux de lixiviation**

(standards.iteh.ai)

*Paints and varnishes — Determination of release rate of biocides from
antifouling paints —*

ISO 15181-4:2008

<https://standards.iteh.ai/en/standards/ISO/ISO-15181-4-2008/ISO-15181-4-2008-FR>
Part 4: Determination of pyridine-triphenylborane (PTPB) concentration
in the extract and calculation of the release rate



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15181-4:2008](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/172ba980-89c6-43b4-87f0-84181a7081c9/iso-15181-4-2008)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/172ba980-89c6-43b4-87f0-84181a7081c9/iso-15181-4-2008>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2008

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	2
4 Informations supplémentaires	2
5 Appareillage	2
6 Réactifs et matériaux	3
7 Échantillons pour essai	3
8 Mode opératoire	3
9 Calculs et expression des résultats	5
10 Validation de la méthode	8
11 Rapport d'essai	8
Annexe A (normative) Informations supplémentaires	10
Annexe B (informative) Informations supplémentaires sur le PTPB	11
Bibliographie	12

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/172ba980-89c6-43b4-8710-84181a7081c9/iso-15181-4-2008>

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 15181-4 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 35, *Peintures et vernis*, sous-comité SC 9, *Méthodes générales d'essais des peintures et vernis*.

L'ISO 15181 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Peintures et vernis — Détermination du taux de lixiviation des biocides contenus dans les peintures antisalissures*:

- *Partie 1: Méthode générale d'extraction des biocides*
- *Partie 2: Détermination de la concentration ionique du cuivre dans l'extrait et calcul du taux de lixiviation*
- *Partie 3: Calcul du taux de lixiviation de l'éthylène-bis(dithiocarbamate) de zinc (zinèbe) par détermination de la concentration d'éthylèthiourée dans l'extrait*
- *Partie 4: Détermination de la concentration de pyridine-triphénylborane (PTPB) dans l'extrait et calcul du taux de lixiviation*
- *Partie 5: Calcul du taux de lixiviation du tolylfluanide et du dichlofluanide par détermination de la concentration du diméthyl-tolylsulfamide (DMST) et du diméthyl-phénylsulfamide (DMSA) dans l'extrait*

La partie suivante est en cours d'élaboration:

- *Partie 6: Calcul du taux de lixiviation du tralopyril par détermination de la concentration de son produit de dégradation dans l'extrait*

Introduction

Dans des conditions normales de température, de salinité et de pH et aux faibles concentrations de biocide contenues dans un milieu d'eau de mer synthétique, la méthode décrite dans la présente partie de l'ISO 15181 permet de déterminer une valeur reproductible du taux de lixiviation dans des conditions de laboratoire spécifiées et peut être utilisée pour l'assurance de la qualité et le choix des matériaux. Le taux réel de lixiviation de biocides contenus dans des peintures antisalissures des coques de navires dépendra toutefois de nombreux facteurs, tels que les conditions opérationnelles de service des navires, la durée de service, les conditions de mouillage, l'état de la peinture, ainsi que la température, la salinité, le pH, les polluants et la flore microbienne dans une zone donnée.

Les résultats de cet essai ne reflètent pas les taux de lixiviation de biocides de produits antisalissures dans l'environnement. Les résultats de la présente méthode d'essai ne s'appliquent pas à une utilisation directe dans le cadre des procédures d'évaluation des risques liés à l'environnement, d'estimation de la contrainte environnementale ou d'établissement de limites de taux de lixiviation à des fins réglementaires. Si l'on compare les taux de lixiviation du cuivre et des composés organostanniques, obtenus par des mesures directes ou indirectes du taux de lixiviation du cuivre des coques de navire et par des mesures effectuées sur des panneaux exposés dans des ports, toutes les données disponibles indiquent que les résultats de la présente méthode d'essai générique surestiment de manière significative le taux de lixiviation de biocides dans les conditions de service. Les résultats publiés démontrent que les résultats de la présente méthode présentent généralement des valeurs supérieures d'un facteur d'environ 10, ou plus, aux mesures directes effectuées sur site des taux de lixiviation du cuivre et des composés organostanniques des coques de navire en service pour plusieurs revêtements antisalissures du commerce^[1, 2]. Un rapport similaire est escompté pour d'autres biocides. Des estimations réalistes du taux de lixiviation de biocides d'une coque de navire dans des conditions de service ne peuvent être obtenues avec la présente méthode d'essai que lorsque cette différence est prise en compte.

[ISO 15181-4:2008](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/172ba980-89c6-43b4-87f0-9161c7d81e5a/iso-15181-4-2008)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/172ba980-89c6-43b4-87f0-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/172ba980-89c6-43b4-87f0-9161c7d81e5a/iso-15181-4-2008)

Lorsque les résultats de la présente méthode d'essai sont utilisés dans le cadre des procédures d'évaluation des risques liés à l'environnement, d'estimation de la contrainte environnementale ou d'établissement de limites de taux de lixiviation à des fins réglementaires, il est vivement recommandé de tenir compte du rapport entre les taux de lixiviation de laboratoire et les quantités réelles relarguées dans l'environnement, afin d'obtenir une approximation plus précise du taux de lixiviation de biocides des revêtements antisalissures dans des conditions réelles. Cela peut être réalisé en appliquant les facteurs de correction appropriés^[2].

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15181-4:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/172ba980-89c6-43b4-87f0-84181a7081c9/iso-15181-4-2008>

Peintures et vernis — Détermination du taux de lixiviation des biocides contenus dans les peintures antisalissures —

Partie 4:

Détermination de la concentration de pyridine-triphénylborane (PTPB) dans l'extrait et calcul du taux de lixiviation

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 15181 spécifie l'appareillage et la technique d'analyse permettant de déterminer la quantité de pyridine-triphénylborane (PTPB) relarguée par une peinture antisalissure dans de l'eau de mer synthétique, conformément au mode opératoire décrit dans l'ISO 15181-1. Elle permet de déterminer la concentration de PTPB dans l'extrait d'eau de mer synthétique et de calculer le taux de lixiviation du PTPB dans des conditions de laboratoire spécifiées.

La présente partie de l'ISO 15181 est conçue pour permettre la détermination simultanée du PTPB et d'autres biocides pouvant être relargués par une peinture antisalissure donnée (zinèbe, par exemple) par l'analyse de sous-échantillons séparés d'un extrait d'eau de mer synthétique confectionné conformément à l'ISO 15181-1.

Conjointement à l'ISO 15181-1, les limites pratiques de quantification des taux de lixiviation par la présente méthode sont comprises entre $1,8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ et $500 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. La quantification de taux de lixiviation inférieurs à cette plage nécessite la mise en œuvre de l'étape de concentration décrite en 8.2, dernier alinéa, ou l'utilisation d'une méthode d'analyse dont la limite de quantification du PTPB dans l'eau de mer synthétique est inférieure à celle spécifiée à l'Article 3 et en 5.1.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements)

ISO 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 15181-1:2007, *Peintures et vernis — Détermination du taux de lixiviation des biocides contenus dans les peintures antisalissures — Partie 1: Méthode générale d'extraction des biocides*

ASTM D 6442-06, *Standard Test Method for Determination of Copper Release Rate from Antifouling Coatings in Substitute Ocean Water*

3 Principe

La quantité de biocide PTPB relarguée dans l'eau de mer synthétique est déterminée selon la méthode décrite dans l'ISO 15181-1 à l'aide d'un chromatographe liquide haute performance (CLHP) avec détecteur UV à 220 nm, après concentration préalable de l'échantillon par extraction en phase solide, ou par une autre méthode analytique, à condition que celle-ci démontre une limite de quantification du PTPB dans l'eau de mer synthétique inférieure ou égale à 10 µg/l. Le taux de lixiviation du biocide dans les conditions spécifiées de laboratoire est ensuite exprimé sous forme de PTPB.

L'utilisation de la méthode CLHP, conjointement avec l'étape supplémentaire de concentration de l'échantillon décrite en 8.2, dernier alinéa, peut permettre d'atteindre une limite de quantification du PTPB dans l'eau de mer synthétique de 0,5 µg/l.

NOTE L'Annexe B donne des informations supplémentaires sur les PTPB. Des informations supplémentaires sur la méthode d'analyse ont été publiées par Takahashi, *et al.*[3].

4 Informations supplémentaires

Les informations supplémentaires exigées pour utiliser le mode opératoire général d'extraction, décrit dans l'ISO 15181-1, pour le PTPB, sont données dans l'Annexe A.

5 Appareillage

5.1. Chromatographe liquide haute performance (CLHP), ou autre instrument équivalent, possédant une limite de quantification pour le PTPB dans de l'eau de mer synthétique inférieure ou égale à 10 µg/l. La limite de quantification doit être déterminée par le mode opératoire général donné dans l'Annexe 2 de l'ASTM D 6442-06 («Determination of the LOQ for Copper in Substitute Ocean Water for the Analytical Method»), celui-ci ayant été convenablement adapté au cas du PTPB. En cas d'utilisation de la méthode CLHP, le système doit, dans la mesure du possible, inclure les éléments spécifiés de 5.1.1 à 5.1.6.

5.1.1 Pompe isocratique, capable d'atteindre une pression de 150 bar et un débit de 1,0 ml/min.

5.1.2 Détecteur ultraviolet, réglable à une longueur d'onde de 220 nm.

5.1.3 Échantillonneur automatique, capable d'effectuer des injections de 10 µl.

5.1.4 Colonne de chromatographie, constituée d'une colonne phase inverse ayant un diamètre intérieur de 4,6 mm et une longueur de 250 mm, remplie d'une phase stationnaire à base de microparticules d'octadécylsilane (C-18, avec end-capping) (taille moyenne des particules 5,0 µm) ou équivalent.

5.1.5 Four tubulaire, permettant de maintenir une température de colonne constante de 30 °C.

5.1.6 Système électronique d'acquisition de données, capable de gérer le système CLHP, de saisir des données et de permettre l'intégration automatique des surfaces de pics.

5.2 Pipettes, munies d'embouts à usage unique.

5.3 Fioles jaugées, en verre.

5.4 Cartouches d'extraction en phase solide, remplies de 360 mg de sorbant C-18, conditionnées avant usage avec 10 ml d'un mélange solvant d'acétonitrile et de pyridine (99 + 1), 10 ml d'eau et 10 ml d'eau de mer synthétique.

5.5 Système d'extraction en phase solide ou système équivalent pouvant être utilisé avec les cartouches d'extraction.

5.6 Évaporateur rotatif sous vide, avec bain chauffant.

6 Réactifs et matériaux

Il convient de consulter les fiches de données de sécurité des fournisseurs pour obtenir des détails afférents aux dangers associés aux réactifs répertoriés ci-dessous et d'évaluer les risques associés à leur utilisation. Il convient d'utiliser des vêtements et des équipements de protection appropriés.

Sauf spécification contraire, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue.

6.1 Réactifs de nettoyage.

Utiliser l'un des réactifs suivants pour nettoyer tout l'équipement.

6.1.1 Acide chlorhydrique, en solution aqueuse concentrée, 37 % en masse.

6.1.2 Acide chlorhydrique, solution aqueuse, 10 % en volume.

6.2 Acétonitrile, de qualité CLHP.

6.3 Pyridine.

6.4 Eau, de qualité 2, conformément aux exigences de l'ISO 3696.

6.5 Eau de mer synthétique, comme défini dans l'ISO 15181-1.

6.6 Pyridine-triphénylborane (PTPB), qualité analytique, ayant une fraction massique certifiée de PTPB d'au moins 99,0 %.

6.7 Phosphate de *n*-tétra-butyl ammonium (TBAP), réactif à paire d'ions, en solution aqueuse à 0,5 mol/l.

NOTE L'origine du réactif peut avoir une incidence sur le résultat de l'essai. Le produit fourni par Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (TCI) est un exemple de produit disponible sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente partie de l'ISO 15181 et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

7 Échantillons pour essai

Utiliser des extraits prélevés dans les récipients de mesure du taux de lixiviation décrits dans l'ISO 15181-1.

8 Mode opératoire

8.1 Généralités

Effectuer toutes les déterminations sur l'extrait en triple exemplaire.

Nettoyer tous les appareils non jetables ou réutilisés en les immergeant dans de l'acide chlorhydrique concentré (6.1.1) pendant au moins 30 min, ou dans de l'acide chlorhydrique dilué (6.1.2) pendant au moins 6 h, pour éliminer toute trace de biocide. Rincer soigneusement à l'aide d'une eau de qualité analytique 2 (6.4).

Faire fonctionner le chromatographe ou tout autre instrument équivalent conformément aux instructions du fabricant.

S'assurer que tous les échantillons pour essai traités et les étalons de référence sont à l'équilibre à température ambiante avant de procéder à l'analyse.

8.2 Traitement de l'échantillon

Ajouter de la pyridine à l'échantillon pour essai de manière à obtenir une concentration de 1 % en volume. Passer 100 ml de cette solution dans une cartouche d'extraction en phase solide C-18 préconditionnée, à un débit d'environ 7 ml/min à 10 ml/min, à l'aide du système d'extraction en phase solide. Laver la cartouche avec 10 ml d'un mélange d'acétonitrile, de pyridine et d'eau (39,6 + 0,4 + 60), puis rejeter l'éluat. Éluer le PTPB avec 15 ml d'un mélange d'acétonitrile et de pyridine (99 + 1), et recueillir l'éluat. Compléter l'éluat à un volume final de 20 ml avec un mélange d'acétonitrile et de pyridine (99 + 1).

Cette solution peut ensuite être conservée à une température de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 7 jours au maximum ou à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 3 mois au maximum avant l'analyse.

Si la concentration de PTPB dans la solution finale est inférieure à la limite de quantification pour l'analyse, la solution peut être concentrée par évaporation à quasi-siccité à l'aide d'un évaporateur rotatif à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, séchage complet sous flux d'azote, puis redissolution du résidu dans un mélange d'acétonitrile et de pyridine (99 + 1), de manière à obtenir un volume final approprié pour l'analyse par CLHP.

8.3 Préparation de la solution mère de PTPB

Préparer une solution de PTPB à une concentration de 1 mg/l dans un mélange d'acétonitrile et de pyridine (99 + 1), pour la préparation des étalons de référence (voir 8.4).

NOTE Il est conseillé de préparer cette solution par dilution répétée d'une solution de PTPB à une concentration de 1,0 g/l dans le même mélange de solvants.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

8.4 Préparation des étalons

Diluer la solution mère de PTPB dans un mélange d'acétonitrile et de pyridine (99 + 1) pour préparer au moins 5 solutions étalons ayant différentes concentrations de PTPB, couvrant une plage comprise entre $50\text{ }\mu\text{g/l}$ et $1\ 000\text{ }\mu\text{g/l}$ de PTPB.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/172ba980-89c6-43b4-87f0-84181a7081c9/iso-15181-4-2008>

Calculer la concentration réelle en PTPB de chaque étalon de référence ainsi que des dilutions ultérieures, d'après la pureté certifiée du PTPB.

8.5 Préparation de l'éluant pour chromatographie

Préparer un mélange d'acétonitrile, d'eau et de solution de réactif à paire d'ions TBAP (65 + 34 + 1); ce mélange constituera l'éluant de chromatographie.

8.6 Étalonage de l'instrument

À chaque mise en marche de l'instrument, déterminer la concentration de PTPB dans une solution témoin d'eau de mer synthétique et des étalons de référence de PTPB à l'aide du système CLHP. Tracer une courbe d'étalonnage ayant pour ordonnée la surface de pic et pour abscisse la concentration de PTPB, effectuer une analyse de régression linéaire et calculer la pente, l'ordonnée à l'origine et le coefficient de corrélation. Si le coefficient de corrélation pour l'analyse par régression linéaire est inférieure à 0,999, préparer de nouveaux étalons et recommencer l'étalonnage.

8.7 Détermination de l'échantillon

À l'aide du système CLHP ou d'un autre instrument équivalent (voir 5.1), déterminer la concentration de PTPB dans l'échantillon d'essai traité pour chaque cylindre d'essai, ainsi que pour le blanc de référence de la surface non revêtue (voir 8.1 et 8.7 de l'ISO 15181-1:2007). Pour chaque série d'analyses réalisée en triple exemplaire, si un résultat quelconque diffère de plus de 10 % de la moyenne, ignorer le résultat et procéder à une nouvelle analyse sur un autre échantillon de l'extrait.

Le temps de rétention pour le PTPB avec le matériel chromatographique et dans les conditions spécifiées à l'Article 5 est généralement de l'ordre de 6,0 min à 7,0 min. La Figure 1 illustre un chromatogramme représentatif obtenu à l'aide d'une colonne Inertsil® ODS-3 (GL Sciences). Le matériel et les conditions spécifiés constituent des points de départ types pour l'analyse. La composition et le débit de la phase mobile, le volume de l'injecteur, les dimensions de la colonne et la phase stationnaire peuvent être modifiés si nécessaire afin d'améliorer la résolution de la chromatographie.

NOTE Le temps de rétention exact dépend du système CLHP et des conditions chromatographiques. Le temps de rétention peut se situer en dehors de cet intervalle sans que cela affecte la qualité des résultats.

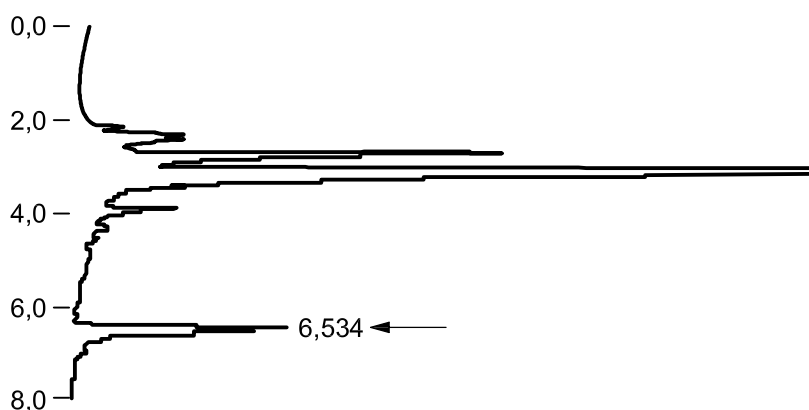


Figure 1 — Chromatogramme représentatif pour l'analyse du PTPB par CLHP

9 Calcul et expression des résultats

9.1 Calcul de la concentration de PTPB

Calculer la concentration de PTPB relargué dans l'eau de mer synthétique, C_{PTPB} , en $\mu\text{g/l}$, de chaque récipient de mesure, pour chaque jour d'essai à l'aide de l'équation:

$$C_{\text{PTPB}} = \frac{C_V \times E}{S}$$

où

C_V est la concentration de PTPB dans l'échantillon pour essai traité, déduite de la courbe d'étalonnage, en $\mu\text{g/l}$;

E est le volume final de l'échantillon pour essai traité, en ml (= 20; voir 8.2);

S est le volume extrait de l'échantillon pour essai traité, en ml (= 100; voir 8.2).

9.2 Taux de lixiviation pour chaque cylindre d'essai

Calculer le taux de lixiviation du PTPB, R , en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, pour chaque cylindre d'essai, pour chaque jour d'essai, à l'aide de l'équation:

$$R = \frac{C_{\text{PTPB}} \times 1,5 \times 24}{t \times A}$$

où

C_{PTPB} est la concentration de PTPB relargué dans le récipient de mesure, en $\mu\text{g/l}$ (voir 9.1);