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

Partie 3:

**Calcul du taux de lixiviation de
l'éthylène-bis(dithiocarbamate) de zinc
(zinebe) par détermination de la
concentration d'éthylènethiourée
dans l'extrait**

[ISO 15181-3:2007](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c5ce314f-4e23-4106-bf74-2d583a469eal/iso-15181-3-2007)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c5ce314f-4e23-4106-bf74-2d583a469eal/iso-15181-3-2007>
*Paints and varnishes — Determination of release rate of biocides from
antifouling paints —*

*Part 3: Calculation of the zinc ethylene-bis(dithiocarbamate) (zineb)
release rate by determination of the concentration of ethylenethiourea in
the extract*



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 15181-3:2007](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c5ce314f-4e23-4106-bf74-2d583a460ea1/iso-15181-3-2007)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c5ce314f-4e23-4106-bf74-2d583a460ea1/iso-15181-3-2007>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2007

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 exigées pour le mode opératoire d'extraction du zinèbe	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	9
Annexe A (normative) Informations supplémentaires exigées pour le mode opératoire d'extraction du zinèbe	10
Annexe B (informative) Propriétés physiques et chimiques de zinèbe et d'ETU	11
Bibliographie	12

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 15181-3 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 de l'éthylèthiourée dans l'extrait*
- *Partie 4: Détermination de la concentration de la pyridine-triphénylborane (PTPB) dans l'extrait et calcul du taux de lixiviation*
- *Partie 5: Calcul du taux de lixiviation du tolylfluamide et du dichlofluamide par détermination de la concentration du diméthyl-tolylsulfamide (DMST) et du diméthyl-phénylsulfamide (DMSA) dans l'extrait*

Introduction

Dans des conditions normales de température, de salinité et de pH et aux faibles concentrations en biocides 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.

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 des 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 15181-3:2007](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c5ce314f-4e23-4106-bf74-)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c5ce314f-4e23-4106-bf74->

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. Ceci peut être réalisé en appliquant les facteurs de correction appropriés ^[2].

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15181-3:2007

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c5ce314f-4e23-4106-bf74-2d583a460ea1/iso-15181-3-2007>

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

Partie 3:

Calcul du taux de lixiviation de l'éthylène-bis(dithiocarbamate) de zinc (zinèbe) par détermination de la concentration d'éthylènethiourée dans l'extrait

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 15181 spécifie l'appareillage et la technique d'analyse permettant de déterminer la quantité d'éthylène-bis(dithiocarbamate) de zinc (zinèbe) relargué par une peinture antisalissures dans de l'eau de mer synthétique conformément au mode opératoire décrit dans l'ISO 15181-1.

Le zinèbe est relargué des peintures antisalissures sous forme d'ion éthylène-bis(dithiocarbamate), lequel est instable en milieu marin. La présente partie de l'ISO 15181 décrit une méthode permettant de convertir l'espèce relarguée en un produit de dégradation stable, en l'occurrence l'éthylènethiourée, de quantifier la concentration présente dans les échantillons d'eau de mer synthétique traités, et donne le mode de calcul final du taux de lixiviation du zinèbe dans des conditions spécifiées de laboratoire.

La présente partie de l'ISO 15181 est conçue généralement pour permettre la détermination simultanée du zinèbe et d'autres biocides pouvant être relargués par une peinture antisalissures donnée (cuivre, 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 $2,9 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ et $500 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. La quantification de taux de lixiviation inférieurs à cette plage nécessite l'utilisation d'une méthode d'analyse dont la limite de quantification de l'éthylènethiourée dans l'eau de mer synthétique est inférieure à celle spécifiée 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 la peinture 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 d'éthylène-bis(dithiocarbamate) (zinèbe) polymérique relargué par un cylindre d'essai dans de l'eau de mer synthétique selon la méthode décrite dans l'ISO 15181-1 est déterminée en dégradant l'espèce d'éthylène-bis(dithiocarbamate) dans un lixiviat dans des conditions contrôlées et en quantifiant la concentration en produit de dégradation, en l'occurrence l'éthylènethiourée (ETU), par chromatographie liquide haute performance (CLHP) ou par une autre méthode analytique, à condition que celle-ci démontre une limite de quantification de l'éthylènethiourée dans de l'eau de mer synthétique inférieure ou égale à 6 µg/l. Le taux de lixiviation des biocides dans les conditions spécifiées de laboratoire est ensuite exprimé sous forme de zinèbe.

L'Annexe B donne des informations supplémentaires sur les propriétés physiques et chimiques du zinèbe et de l'éthylènethiourée.

4 Informations supplémentaires exigées pour le mode opératoire d'extraction du zinèbe

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

5 Appareillage

5.1 Chromatographe liquide haute performance, ou autre instrument approprié, qui démontre une limite de quantification de l'éthylènethiourée dans de l'eau de mer synthétique inférieure ou égale à 6 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 de l'éthylènethiourée. En cas d'utilisation de la méthode CLHP, le système doit, dans la mesure du possible, inclure les composants 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 233 nm.

5.1.3 Échantillonneur automatique, capable d'effectuer des injections de 25 µl.

5.1.4 Colonne de chromatographie, colonne à phase inversée ayant un diamètre intérieur de 4,6 mm et une longueur de 150 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 intégré à la colonne, permettant d'obtenir une température de colonne constante dans la plage de 20 °C à 40 °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 Appareil à reflux, comprenant les composants spécifiés de 5.2.1 à 5.2.3.

5.2.1 Ballon en verre borosilicate, de capacité 50 ml.

5.2.2 Réfrigérant à reflux.

5.2.3 Dispositif de chauffage, comprenant un chauffe-ballon souple, une plaque chauffante ou autre dispositif de chauffage approprié, capable de chauffer à reflux l'eau de mer.

5.3 Distributeurs, automatiques ou répéteurs pour les réactifs.

- 5.4 **Pipettes**, munies d'embouts jetables.
- 5.5 **Fioles jaugées**, de capacité 100 ml, 200 ml et 500 ml.
- 5.6 **Seringues**, en verre ou jetables, de volume 5 ml.
- 5.7 **Filtres à seringue**, jetables, à membrane en polyfluorure de vinylidène, de diamètre de pore 0,45 µm.

6 Réactifs et matériaux

Il convient de consulter les fiches techniques 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 est donc recommandé de porter des vêtements de protection appropriés.

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

6.1 Réactifs de nettoyage

Pour nettoyer tous les équipements, utiliser l'un des réactifs de nettoyage suivants:

- 6.1.1 **Acide chlorhydrique**, solution aqueuse concentrée, 37 % en masse.
- 6.1.2 **Acide chlorhydrique**, solution aqueuse, 10 % en volume.
- 6.2 **Ethylènethiourée (ETU)**, avec une fraction massique d'ETU d'au moins 99,0 %.
- 6.3 **Eau de mer synthétique**, comme défini dans l'ISO 15181-1.
- 6.4 **Eau**, de qualité analytique 2 conformément aux exigences de l'ISO 3696.
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c5ce314f-4e23-4106-bf74-2d583a460ea1/iso-15181-3-2007>
- 6.5 **Méthanol**, qualité CLHP.
- 6.6 **Phosphate monosodique monohydraté**.
- 6.7 **Hydroxyde de sodium**, solution aqueuse à 0,1 mol/l
- 6.8 **Acide orthophosphorique**, solution aqueuse, 85 % en masse.

7 Échantillons pour essai

Extraits prélevés des 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 à triple exemplaire selon la méthode suivante.

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).

Manipuler le chromatographe ou autre appareil approprié conformément aux instructions du fabricant.

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

8.2 Traitement de l'échantillon

Dans un ballon à fond rond de capacité 50 ml, introduire à la pipette 10 ml d'extrait de peinture antisalissures préparés selon la manière décrite dans l'ISO 15181-1, ajouter 1 ml de la solution à 0,1 mol/l d'hydroxyde de sodium, et chauffer à reflux pendant 30 min. Refroidir le ballon et ajouter 100 µl d'acide orthophosphorique et bien homogénéiser. Transférer quantitativement le contenu dans une fiole jaugée de capacité 25 ml, compléter au trait de jauge avec de l'eau et bien homogénéiser. A l'aide d'une seringue, transférer environ 2 ml de cette solution dans un flacon par l'intermédiaire d'un élément filtrant en polyfluorure de vinyldène de porosité 0,45 µm, et fermer hermétiquement le flacon.

La solution peut ensuite être conservée à une température comprise entre 2 °C et 4 °C pendant sept jours au maximum ou à – 5 °C pendant un mois au maximum avant de procéder à l'analyse.

8.3 Préparation des étalons de référence d'éthylèneéthiourée

Dans une fiole jaugée de capacité 100 ml, introduire par pesée environ 50 mg, à 0,1 mg près, de l'étalon d'éthylèneéthiourée certifié, ajouter 75 ml d'eau, puis mélanger afin de dissoudre. Compléter au trait de jauge avec de l'eau et bien homogénéiser. Introduire au moyen d'une pipette 2 ml de cette solution dans une fiole jaugée de capacité 500 ml, compléter au trait avec de l'eau de mer synthétique et bien homogénéiser. Introduire successivement au moyen d'une pipette 1 ml, 2 ml, 4 ml, 10 ml, 20 ml et 100 ml de cette solution dans différentes fioles jaugées de capacité 200 ml, compléter au trait avec de l'eau de mer synthétique et bien homogénéiser.

iTeh STANDARD PREVIEW

Calculer les concentrations réelles en éthylèneéthiourée, C_S en µg/l, dans chaque étalon de référence à partir de la pureté certifiée de l'éthylèneéthiourée et de la dilution ultérieure à l'aide de l'équation:

$$C_S = \frac{V \times M \times P}{500}$$

ISO 15181-3:2007
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c5ce314f-4e23-4106-bf74-2d583a460ea1/iso-15181-3-2007>

où

V est le volume pipeté, en ml;

M est la masse de l'étalon d'éthylèneéthiourée, en mg;

P est la pureté de l'étalon certifié, en pourcentage en masse d'éthylèneéthiourée.

8.4 Préparation de l'éluant pour chromatographie

Préparer une solution de 1 g de phosphate monosodique dans 960 ml d'eau, ajuster le pH à 5,0 en ajoutant 0,1 M de solution d'hydroxyde de sodium, ajouter 40 ml de méthanol et bien homogénéiser.

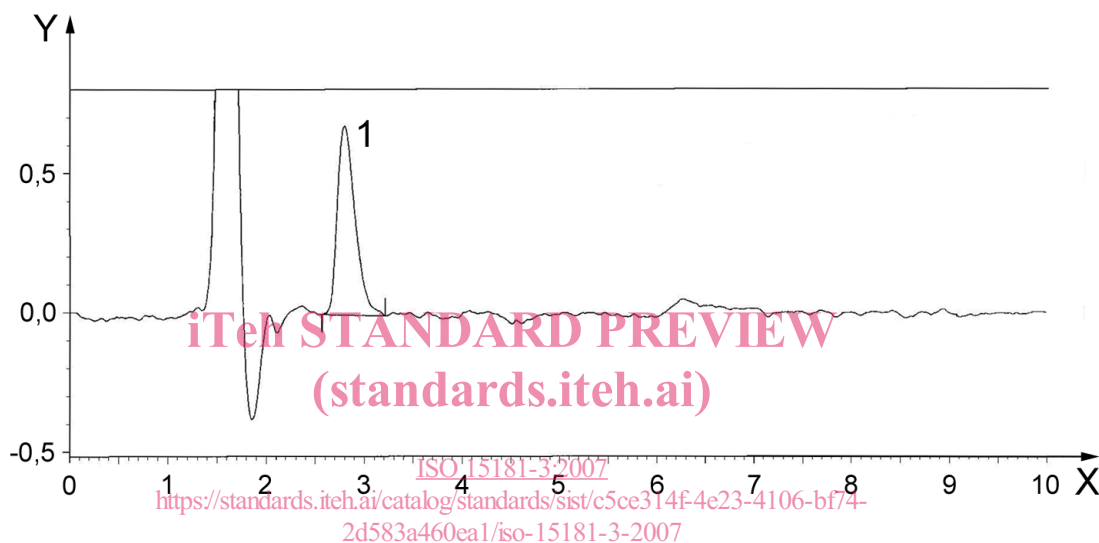
8.5 Étalonnage des instruments

Lors de chaque mise en route des instruments, déterminer la concentration en éthylèneéthiourée dans une solution témoin d'eau de mer synthétique et dans les étalons de référence d'éthylèneéthiourée à l'aide du système CLHP ou d'un autre instrument approprié (voir 5.1). Dans le cas d'un CLHP, tracer une courbe d'étalonnage en reportant la surface de pic en ordonnée en fonction de la concentration en éthylèneéthiourée, C_S , en abscisse. Par régression linéaire, calculer la pente, l'ordonnée à l'origine et le coefficient de corrélation. Si le coefficient de corrélation obtenu par régression linéaire est inférieur à 0,999, préparer de nouveaux étalons de référence et procéder à un nouvel étalonnage.

8.6 Mesure des échantillons

À l'aide du système CLHP ou autre appareil approprié (voir 5.1), déterminer la concentration en éthylène thiourée dans l'échantillon d'essai traité de chaque cylindre d'essai ainsi que du blanc de référence de la surface non revêtue (voir l'ISO 15181-1:2007, 8.1 et 8.7). Pour chaque série d'analyses réalisée en triple exemplaires, 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 de l'éthylène thiourée avec le matériel chromatographique et dans les conditions spécifiés à l'Article 5 est généralement de l'ordre de 2,5 min à 3,5 min (voir la Figure 1 illustrant un chromatogramme représentatif). Le matériel et les conditions spécifiés constituent des points de départ types pour l'analyse, la composition de la phase mobile, le débit de la phase mobile, le volume de l'injecteur, les dimensions de la colonne et la phase stationnaire pouvant être modifiés si nécessaire afin d'améliorer la résolution de la chromatographie.



Key

X temps (min)

Y réponse du détecteur (mAU)

1 pic d'ETU (temps de rétention 2,79 min)

Détails de l'échantillonnage: concentration de la solution d'ETU 42,1 µg/l, volume injecté 25 µl.

Figure 1 — Chromatogramme représentatif de l'analyse de l'éthylène thiourée par CLHP

9 Calculs et expression des résultats

9.1 Calcul de la concentration en zinèbe

Calculer la concentration du zinèbe relargué dans l'eau de mer synthétique du récipient de mesure, $C_{\text{Zinèbe}}$, en µg/l, à l'aide de l'équation suivante:

$$C_{\text{Zinèbe}} = \frac{C_{\text{ETU}} - C_{\text{Blanc}}}{102,16} \times 2,5 \times 275,7$$

où

C_{ETU} est la concentration en éthylène thiourée dans l'échantillon d'essai traité, déduite de la courbe d'étalonnage, en µg/l;