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

Partie 5:

**Calcul du taux de lixiviation du
tolyfluanide et du dichlofluanide par
détermination de la concentration du
diméthyl-tolylsulfamide (DMST) et du
diméthyl-phénylsulfamide (DMSA) dans
l'extrait**

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1032d3a9-5619-4d49-b6f3-7d8ecfc6ceb2/iso-15181-5-2008>

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

*Part 5: Calculation of the tolylfluanid and dichlofluanid release rate by
determination of the concentration of dimethyltolylsulfamide (DMST)
and dimethylphenylsulfamide (DMSA) 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 15181-5:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1032d3a9-5619-4d49-b6f3-7d8ecfc6ceb2/iso-15181-5-2008>



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	4
8 Préparation des étalons	4
9 Étalons de contrôle des phases de récupération et de conversion	5
10 Mode opératoire	6
11 Calcul et expression des résultats	8
12 Validation de la méthode	12
13 Rapport d'essai	12
Annexe A (normative) Informations supplémentaires	14
Annexe B (informative) Informations additionnelles concernant le tolylfluamide, le DMST, le dichlofluamide et le DMSA	15
Bibliographie	18

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 15181-5 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 antialissures*:

- *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 tolylfluamide et du dichlofluamide 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 3-bromo-5-(4-chlorophényl)-4-cyano-1H-pyrrole-2-acide carboxylique (BCCPCA) dans l'extrait*

Introduction

Pour des conditions normales de température, de salinité et de pH et pour de faibles concentrations en biocides contenues dans un milieu d'eau de mer synthétique, une valeur concordante du taux de lixiviation dans les conditions de laboratoire spécifiées peut être déterminée au moyen de la méthode indiquée dans la présente partie de l'ISO 15181, laquelle peut être utilisée pour l'assurance de la qualité et le choix des matériaux. Le taux réel de lixiviation dans l'environnement des biocides contenus dans des peintures antisalissures appliquées sur les 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 communauté biologique dans une zone particulière.

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'une estimation de la contrainte environnementale ou de l'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 ou par des mesures effectuées sur des panneaux exposés dans des ports, toutes les données disponibles indiquent que les résultats de la présente méthode 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 donnent généralement des valeurs supérieures d'un facteur d'environ 10, ou plus, aux mesures directes effectuées sur site pour les 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. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1032d3a9-5619-4d49-b6f3-7d8ecf6ceb2/iso-15181-5-2008>

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'une estimation de la contrainte environnementale ou à des fins réglementaires, il est vivement recommandé de tenir compte du rapport existant entre les taux de lixiviation de laboratoire et les quantités réelles relarguées dans l'environnement, pour 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 15181-5:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1032d3a9-5619-4d49-b6f3-7d8ecf6ceb2/iso-15181-5-2008>

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

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

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 15181 spécifie l'appareillage et la méthode d'analyse permettant de déterminer, conformément au mode opératoire de l'ISO 15181-1, la quantité de tolylfluamide et de dichlofluamide libérée par une peinture antisalissures dans une eau de mer synthétique.

Le tolylfluamide et le dichlofluamide sont instables en milieu marin; ils se dégradent pour former, respectivement, du diméthyl-tolylsulfamide (DMST) et du diméthyl-phénylsulfamide (DMSA). La présente partie de l'ISO 15181 spécifie une méthode permettant de convertir les espèces relarguées en ces produits de dégradation et de quantifier leur concentration dans des échantillons d'eau de mer synthétique traités. Elle donne le mode de calcul final du taux de lixiviation du tolylfluamide et du dichlofluamide dans des conditions spécifiées de laboratoire.

La présente partie de l'ISO 15181 est conçue pour permettre la détermination simultanée du tolylfluamide, du dichlofluamide et d'autres biocides pouvant être relargués par une peinture antisalissures donnée (le 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 à l'aide de la présente méthode sont comprises entre $1,3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 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'emploi d'une méthode d'analyse dont la limite de quantification du tolylfluamide, du dichlofluamide ou des deux (selon le cas) dans l'eau de mer synthétique, est inférieure à celle indiquée dans 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 tolylfluamide 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 favorisant la dégradation du tolylfluamide dans le lixiviat dans des conditions contrôlées, puis en quantifiant la concentration du produit de dégradation, en l'occurrence le diméthyl-tolylsulfamide (DMST), par chromatographie liquide haute performance (CLHP) ou par toute autre méthode analytique présentant une limite de quantification du tolylfluamide dans l'eau de mer synthétique, inférieure ou égale à 7 µg/l. Le taux de lixiviation du biocide dans les conditions spécifiées de laboratoire est, ensuite, exprimé sous forme de tolylfluamide.

La quantité de dichlofluamide relargué par un cylindre d'essai dans de l'eau de mer synthétique selon la méthode indiquée dans l'ISO 15181-1 est déterminée en favorisant la dégradation contrôlée du dichlofluamide dans le lixiviat, puis en mesurant la concentration du produit de dégradation, en l'occurrence le diméthyl-phénylsulfamide (DMSA), par une méthode de CLHP similaire ou par toute autre méthode analytique, à condition que celle-ci présente une limite de quantification du dichlofluamide dans l'eau de mer synthétique, inférieure ou égale à 7 µg/l. Le taux de lixiviation du biocide dans les conditions spécifiées de laboratoire est, ensuite, exprimé sous forme de dichlofluamide.

Des informations supplémentaires relatives au tolylfluamide, au dichlofluamide, au DMST et au DMSA sont données dans l'Annexe B.

4 Informations supplémentaires

Les informations supplémentaires exigées pour permettre l'application de la méthode générale d'extraction décrite dans l'ISO 15181-1, pour le dichlofluamide et le tolylfluamide, sont données dans l'Annexe A.

5 Appareillage

5.1 Chromatographe liquide haute performance (CLHP), ou tout autre instrument approprié, présentant une limite de quantification du tolylfluamide, du dichlofluamide ou des deux (selon le cas) inférieure ou égale à 7 µg/l dans de l'eau de mer synthétique. La limite de quantification doit être déterminée selon 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), en y apportant les adaptations nécessaires pour le tolylfluamide, le dichlofluamide ou les deux (selon le cas). En cas d'utilisation de la méthode CLHP, le système doit, dans la mesure du possible, comprendre les éléments spécifiés de 5.1.1 à 5.1.6.

5.1.1 Pompe à gradient programmée, pouvant atteindre une pression de 150 bar et un débit de 0,5 ml/min.

5.1.2 Détecteur ultraviolet, réglable à une longueur d'onde de 195 nm.

5.1.3 Échantillonneur automatique, capable d'effectuer des injections de 200 µl.

5.1.4 Colonne de chromatographie, colonne à phase inversée ayant un diamètre intérieur de 2,0 mm et une longueur de 150 mm, remplie d'une phase stationnaire à base de microparticules d'octadécylsilane (taille moyenne des particules: 5,0 µm) (C-18, avec masquage des hydroxyles résiduels) ou d'une substance équivalente. La colonne est munie d'une précolonne à phase inversée, ayant un diamètre intérieur de 4,6 mm et une longueur de 30 mm, remplie d'une phase stationnaire à base de microparticules d'octadécylsilane (taille moyenne des particules: 5,0 µm) (C-18, avec masquage des hydroxyles résiduels) ou d'une substance équivalente.

5.1.5 Four intégré à la colonne, permettant d'obtenir une température de colonne constante de 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 Flacons en verre**, d'un volume de 30 ml, munis de bouchons à vis.
- 5.3 Distributeurs**, automatiques ou à répétition, pour les réactifs.
- 5.4 Pipettes**, munies d'embouts jetables.
- 5.5 Fioles jaugées**, d'un volume de 25 ml et 100 ml.
- 5.6 Seringue à fractionnement en microlitres**, permettant de distribuer avec exactitude des volumes compris entre 1 µl et 100 µl.
- 5.7 Seringue**, en verre ou jetable, permettant de distribuer 2 ml.

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 recommandé d'utiliser des vêtements de protection adaptés 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 tous les équipements.

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

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

- 6.2 Tolyfluanide**, étalon de qualité analytique, de fraction massique certifiée en tolyfluanide d'au moins 99,0 %, destiné à la détermination du taux de lixiviation du tolyfluanide. Voir également l'Article 9.

- 6.3 Dichlofluanide**, étalon de qualité analytique, de fraction massique certifiée d'au moins 99,0 %, destiné à la détermination du taux de lixiviation du dichlofluanide. Voir également l'Article 9.

- 6.4 Diméthyl-tolylsulfamide (DMST)**, étalon de qualité analytique, de fraction massique certifiée d'au moins 99,0 %, utilisé pour préparer l'étalon pour la détermination du taux de lixiviation du tolyfluanide. Voir également l'Article 8.

- 6.5 Diméthyl-phénylsulfamide (DMSA)**, étalon de qualité analytique, avec une fraction massique certifiée d'au moins 99,0 %, utilisé pour préparer l'étalon pour la détermination du taux de lixiviation du dichlofluanide. Voir également l'Article 8.

- 6.6 Eau de mer synthétique**, telle que spécifiée dans l'ISO 15181-1.

- 6.7 Eau**, conforme aux exigences relatives à l'eau de qualité 2, spécifiées dans l'ISO 3696.

- 6.8 Acétonitrile**, de qualité CLHP.

- 6.9 Acide formique**, au moins 98 % en masse.

NOTE Il est possible de remplacer l'acide formique par de l'acide acétique.

- 6.10 Hydroxyde de sodium**, solution aqueuse à 0,1 mol/l.

7 Échantillons pour essai

Extraits prélevés dans les récipients de mesure du taux de lixiviation spécifiés dans l'ISO 15181-1.

8 Préparation des étalons

8.1 Généralités

Les solutions mères d'étalons de référence certifiés doivent être préparées à environ 1 000 mg/l et 100 mg/l dans de l'acétonitrile, comme spécifié en 8.2 et 8.3. Ces solutions mères doivent ensuite être utilisées pour la préparation des étalons, par dilution dans de l'eau de mer synthétique acidifiée (pH 2 à pH 3) à l'aide d'acide chlorhydrique concentré. Pour analyser les échantillons et définir le domaine de travail pour la détermination du DMST et du DMSA, préparer au moins cinq étalons aux concentrations appropriées.

Lorsque les taux de lixiviation du tolylfluamide et du dichlofluamide sont déterminés simultanément, il faut préparer les étalons de DMST et de DMSA.

8.2 Solution mère A

Peser (à 0,1 mg près) environ 100 mg (M) de DMST ou de DMSA dans une fiole jaugée de 100 ml (V_1), ajouter 50 ml d'acétonitrile et homogénéiser pour dissoudre le tout. Compléter au trait avec de l'acétonitrile et bien mélanger pour obtenir une solution homogène (facteur de dilution $f_i = 1$).

8.3 Solution mère B

Au moyen d'une pipette, introduire 10 ml de solution mère A dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au trait avec de l'acétonitrile et bien mélanger pour obtenir une solution homogène (facteur de dilution $f_i = 0,1$).

8.4 Préparation des étalons à partir des solutions mères

Choisir au moins cinq concentrations cibles convenables pour les étalons, correspondant aux concentrations attendues de l'analyte dans les échantillons pour essai et à partir desquels le domaine de travail de la méthode pourra être défini. Calculer le volume de la solution mère A ou B nécessaire pour atteindre chaque concentration cible en diluant à 100 ml.

EXEMPLE 1 Il est possible de préparer un étalon ayant une concentration nominale de 10 µg/l en diluant 10 µl de la solution mère B dans 100 ml.

EXEMPLE 2 Il est possible de préparer un étalon ayant une concentration nominale de 300 µg/l en diluant 30 µl de la solution mère A dans 100 ml.

Pour chaque étalon, ajouter, dans une fiole jaugée de 100 ml (V_2), environ 97 ml d'eau de mer acidifiée (pH 2 à 3) avec de l'acide chlorhydrique concentré. À l'aide d'une seringue à fractionnement en microlitres, ajouter le volume (V_i) requis de solution mère A ou B par injection sous la surface de l'eau de mer acidifiée, et immédiatement mélanger avec soin. Compléter au trait avec de l'eau de mer synthétique acidifiée à pH 2 ou 3 avec de l'acide chlorhydrique concentré et bien mélanger pour obtenir des solutions d'étalons homogènes.

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

$$C_S = \frac{V_i \times M \times P \times f_i \times 10^3}{V_1 \times V_2 \times 100}$$

où

V_i est le volume pipeté de la solution mère A ou B, en μl ;

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

P est la pureté de l'étalon certifié, en % en masse;

f_i est le facteur de dilution de la solution mère;

V_1 est le volume de la solution mère A préparé, en ml (= 100 ml);

V_2 est le volume de l'étalon préparé, en ml (= 100 ml).

9 Étalons de contrôle des phases de récupération et de conversion

9.1 Généralités

Les solutions mères d'étalons de référence certifiés doivent être préparées à environ 1 000 mg/l et 100 mg/l dans de l'acétonitrile, comme décrit en 9.2 et 9.3. Ces solutions mères doivent ensuite être diluées dans de l'eau de mer synthétique en vue de préparer les étalons de contrôle de la phase de conversion, qui doivent, eux-mêmes, être traités conformément à 10.2. Les étalons de contrôle de la phase de conversion doivent être concentrés à environ 20 $\mu\text{g/l}$, 50 $\mu\text{g/l}$, et 200 $\mu\text{g/l}$ de dichlofluanide ou de tolylfluanide. Il est possible de préparer des étalons de contrôle de la phase de conversion supplémentaires à des concentrations appropriées pour couvrir le domaine de travail lors de la détermination du DMST et du DMSA.

9.2 Solution mère C

Peser, à 0,1 mg près, environ 100 mg (M) de tolylfluanide ou de dichlofluanide dans une fiole jaugée (V_3) de 100 ml. Ajouter 50 ml d'acétonitrile et homogénéiser pour dissoudre le tout. Compléter au trait avec de l'acétonitrile et bien mélanger pour obtenir une solution homogène (facteur de dilution $f_j = 1$).

9.3 Solution mère D

À l'aide d'une pipette, introduire 10 ml de solution mère C dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au trait avec de l'acétonitrile et bien mélanger pour obtenir une solution homogène (facteur de dilution $f_j = 0,1$).

9.4 Préparation des étalons de contrôle des phases de récupération et de conversion

À l'aide d'une pipette, introduire 10 ml d'eau de mer synthétique dans un nombre approprié de fioles jaugées (V_4) de 100 ml. À l'aide d'une seringue à fractionnement en microlitres, ajouter 20 μl à 50 μl (V_j) de solution mère D et 20 μl de solution mère C dans des fioles jaugées pré-remplies distinctes. Compléter jusqu'en dessous du trait avec de l'eau de mer synthétique et bien homogénéiser. Préparer d'autres étalons de contrôle de la phase de conversion si nécessaire, par dilution d'un volume approprié de la solution mère C ou D. Chacun de ces étalons de contrôle de la phase de conversion doit être traité selon la description du 10.2.

Calculer les concentrations théoriques en DMSA ou DMST (selon le cas), C_{ST} , en $\mu\text{g/l}$, dans chaque étalon de contrôle de la phase de conversion traité, à partir de la pureté certifiée de l'étalon et de la dilution ultérieure, à l'aide de l'équation:

$$C_{\text{ST}} = \frac{V_j \times M \times F \times P \times f_j \times 10^3}{V_3 \times V_4 \times 100}$$