Norme internationale

ISO 7012-1

Première édition
2025-04

Peintures et vernis — Dosage des agents de préservation dans les produits de peinture diluables à l'eau —

Partie 1: Dosage du formaldéhyde libre en pot

Paints and varnishes — Determination of preservatives in water-dilutable coating materials —

Part 1: Determination of in-can free formaldehyde

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview
ISO 7012-1:2025
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/89915ae5-5832-456c-a0e1-a858411f1a9e/iso-7012-1-2025

Numéro de référence
ISO 7012-1:2025(fr)

© ISO 2025

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview

ISO 7012-1:2025
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/89915ae5-5832-456c-a0e1-a858411f1a9e/iso-7012-1-2025

DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2025

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos ..... **v**

1 Domaine d'application **1**

2 Références normatives **1**

3 Termes et définitions **1**

4 Principe **3**
- 4.1 Généralités 3
- 4.2 Équilibres de formaldéhyde libre dans la matrice de produit de peinture 3
- 4.3 Équilibres de formaldéhyde libre en pot pendant l'extraction 3
- 4.4 Équilibres de formaldéhyde libre en pot pendant la dérivation 4
- 4.5 Principe de la méthode A: dérivation à l'acétylacétone (ACAC) associée à une détection photométrique 4
  - 4.5.1 Dérivation à l'ACAC 4
  - 4.5.2 Détection et quantification avec un photomètre spectral 4
- 4.6 Principe de la méthode B: dérivation à la dinitrophénylhydrazine (DNPH) associée à une séparation par chromatographie en phase liquide (CL) et à une détection UV/VIS 4
  - 4.6.1 Dérivation à la DNPH 4
  - 4.6.2 Séparation, détection et quantification par CL-UV/VIS 4
- 4.7 Principe de la méthode C: séparation par chromatographie en phase liquide (CL) suivie d'une dérivation post-colonne à l'ACAC puis d'une quantification avec détection UV/VIS 4
  - 4.7.1 Séparation du formaldéhyde libre par chromatographie en phase liquide 4
  - 4.7.2 Dérivation post-colonne à l'acétylacétone (ACAC) et quantification avec détection UV/VIS 4

5 Appareillage **5**
- 5.1 Généralités 5
- 5.2 Appareillage général 5
- 5.3 Appareillage d'extraction 5
- 5.4 Appareillage pour la méthode A 5
- 5.5 Appareillage pour la méthode B 5
  - 5.5.1 Système de CL [CLHP ou chromatographie en phase liquide ultra-performance (UHPLC)] 5
  - 5.5.2 Colonne appropriée 6
  - 5.5.3 Flacons 6
- 5.6 Appareillage pour la méthode C 6
  - 5.6.1 Système de CL [CLHP ou chromatographie en phase liquide ultra-performance (UHPLC)] avec réacteur post-colonne 6
  - 5.6.2 Colonne appropriée (par exemple, colonne à phase inverse RPC8 ou RPC18) 6

6 Réactifs et matériaux **6**
- 6.1 Généralités 6
- 6.2 Réactifs généraux 6
  - 6.2.1 Eau déminéralisée 6
  - 6.2.2 Solution de formaldéhyde 6
  - 6.2.3 Solution-mère de formaldéhyde 7
  - 6.2.4 Solutions de travail de formaldéhyde pour l'étalonnage 7
  - 6.2.5 Solutions de Carrez (facultatives) 7
- 6.3 Méthode A: réactifs pour la dérivation à l'ACAC 7
- 6.4 Méthode B: réactifs pour la dérivation à la DNPH 7
- 6.5 Méthode C: réactifs pour la dérivation post-colonne à l'ACAC 8
- 6.6 Réactifs pour le titrage de l'étalon de formaldéhyde 8

7 Mode opératoire **9**
- 7.1 Échantillonnage 9
- 7.2 Extraction 9
- 7.3 Analyse et détection de la méthode A 9
  - 7.3.1 Mode opératoire de dérivation à l'ACAC 9

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/89915ae5-5832-456e-a0e1-a858411f1a9e/iso-7012-1-2025

© ISO 2025 – Tous droits réservés

7.3.2 Analyse photométrique des solutions d'étalonnage 9
7.3.3 Mesurage de l'échantillon pour analyse photométrique 10
7.3.4 Quantification de la teneur en formaldéhyde libre en pot 10
7.4 Analyse et détection de la méthode B 11
7.4.1 Mode opératoire de dérivation à la DNPH 11
7.4.2 Conditions opératoires 11
7.4.3 Détermination à blanc 11
7.4.4 Analyse des solutions d'étalonnage 11
7.4.5 Mesurage de l'échantillon 12
7.4.6 Contrôle qualité 12
7.4.7 Calcul de la teneur de formaldéhyde libre en pot 12
7.5 Analyse et détection de la méthode C 13
7.5.1 Conditions opératoires 13
7.5.2 Détermination à blanc 13
7.5.3 Analyse des solutions d'étalonnage 13
7.5.4 Mesurage de l'échantillon 14
7.5.5 Contrôle qualité 14
7.5.6 Calcul de la teneur de formaldéhyde libre en pot 14
8 Fidélité 14
8.1 Généralités 14
8.2 Limite de répétabilité, *r* 15
8.3 Limite de reproductibilité, *R* 15
9 Rapport d'essai 15
Annexe A (normative) **Méthodes de titrage pour la détermination de la teneur en formaldéhyde 17**
Annexe B (informative) **Exemple de conditions de CLHP pour la méthode B 19**
Annexe C (informative) **Exemple de conditions de CLHP pour la méthode C 20**
Annexe D (informative) **Résultats de l'essai interlaboratoires 21**
Bibliographie 22

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview
ISO 7012-1:2025
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/89915ae5-5832-456c-a0e1-a858411f1a9e/iso-7012-1-2025

© ISO 2025 – Tous droits réservés

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'ISO attire l'attention sur le fait que la mise en application du présent document peut entraîner l'utilisation d'un ou de plusieurs brevets. L'ISO ne prend pas position quant à la preuve, à la validité et à l'applicabilité de tout droit de brevet revendiqué à cet égard. À la date de publication du présent document, l'ISO n'avait pasreçu notification qu'un ou plusieurs brevets pouvaient être nécessaires à sa mise en application. Toutefois, il y a lieu d'avertir les responsables de la mise en application du présent document que des informations plus récentes sont susceptibles de figurer dans la base de données de brevets, disponible à l'adresse www.iso.org/brevets. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié tout ou partie de tels droits de propriété.

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité ISO/TC 35, *Peintures et vernis*, sous-comité SC 16, *Analyse chimique*, en collaboration avec le comité technique CEN/TC 139, *Peintures et vernis*, du Comité européen de normalisation (CEN), conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

Une liste de toutes les parties de la série ISO 7012 se trouve sur le site web de l'ISO.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview
ISO 7012-1:2025
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/899f5ae5-5832-456e-a0e1-a85841111a9e/iso-7012-1-2025

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview

ISO 7012-1:2025
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/89915ae5-5832-456c-a0e1-a858411f1a9e/iso-7012-1-2025

Peintures et vernis — Dosage des agents de préservation dans les produits de peinture diluables à l'eau —

Partie 1:
Dosage du formaldéhyde libre en pot

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie l'appareillage et les méthodes d'analyse pour déterminer la concentration de formaldéhyde libre en pot dans des produits de peinture diluables à l'eau.

Le présent document peut également être appliqué aux dispersions polymères.

La méthode A de détermination de dosage du formaldéhyde libre en pot décrite dans le présent document est inadéquate pour les systèmes pigmentés, car la coloration inhérente du produit peut avoir une influence sur la détection.

2 Références normatives

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 1513, *Peintures et vernis — Examen et préparation des échantillons pour essai*

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

https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/89915ae5-5832-456c-a0e1-a858411f1a9e/iso-7012-1-2025

ISO 15528, *Peintures, vernis et matières premières pour peintures et vernis — Échantillonnage*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

— ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse https://www.iso.org/obp

— IEC Electropedia: disponible à l'adresse https://www.electropedia.org/

3.1
prêt à l'emploi
état d'un produit, une fois mélangé conformément aux instructions du fabricant, dans les bonnes proportions et dilué, si nécessaire, à l'aide de diluants appropriés, de sorte que la peinture puisse être appliquée selon la méthode approuvée

[SOURCE: ISO 11890-2:2020, 3.7]

© ISO 2025 – Tous droits réservés

3.2
teneur de formaldéhyde libre en pot
concentration de formaldéhyde qui est disponible dans la peinture en tant qu'*agent de préservation en pot* (3.9) déterminée par:

— la méthode A du présent document, c'est-à-dire par détection photométrique après dérivation à l'acétylacétone;

— la méthode B du présent document, c'est-à-dire par détection par chromatographie en phase liquide après dérivation à la DNPH (2,4-dinitrophényl-hydrazine); ou

— la méthode C du présent document, c'est-à-dire par détection par chromatographie en phase liquide avec dérivation post-colonne à l'acétylacétone, où de l'eau est utilisée comme solvant d'extraction pour les trois méthodes

Note 1 à l'article: La teneur de formaldéhyde libre en pot correspond à la quantité de formaldéhyde en milligrammes dans 1 kg de produit de peinture (3.4) ou de dispersion polymère, qui est disponible à l'état non lié dans l'échantillon au moment de la dérivation.

Note 2 à l'article: Étant donné que le formaldéhyde libre est à l'équilibre avec le formaldéhyde lié et que l'équilibre peut être influencé par le solvant, la teneur de formaldéhyde libre dans l'eau peut différer de celle dans un autre solvant. Cette définition de la teneur de formaldéhyde libre en pot n'est valable que pour l'eau en tant que solvant d'extraction.

3.3
teneur de formaldéhyde total en pot
concentration de formaldéhyde libre et lié dans le *produit de peinture* (3.4)

3.4
produit de peinture
DÉCONSEILLÉ: revêtement
produit liquide, en pâte ou en poudre, qui, appliqué sur un subjectile, forme une couche possédant des propriétés protectrices, décoratives et/ou spécifiques

[SOURCE: ISO 4618:2023, 3.48]

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview
ISO 7012-1:2025
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/89915ae5-5832-456c-a0e1-a858411f1a9e/iso-7012-1-2025

3.5
produit de peinture diluable à l'eau
produit de peinture modifiable à l'eau
produit de peinture en phase aqueuse
produit de peinture aqueux
produit de peinture hydrodiluable
DÉCONSEILLÉ: peinture à l'eau
produit de peinture (3.4) dont la viscosité peut être réduite par addition d'eau

[SOURCE: ISO 4618:2023, 3.272]

3.6
substance libératrice de formaldéhyde
composé qui libère du formaldéhyde sur une longue période

3.7
extinction
atténuation d'un faisceau lumineux traversant un milieu par absorption et diffusion

Note 1 à l'article: L'extinction dépend de la longueur d'onde du rayonnement.

[SOURCE: ISO 13320:2020, 3.1.9]

© ISO 2025 – Tous droits réservés

3.8
agent de préservation
substance qui prévient la prolifération des micro-organismes indésirables

[SOURCE: ISO 8124-7:2015, 3.6]

3.9
agent de préservation en pot
biocide utilisé pour prévenir la prolifération de microorganismes pendant le stockage d'une solution-mère d'un *produit de peinture* (3.4) ou d'un *produit de peinture en phase aqueuse* (3.5)

[SOURCE: ISO 4618:2023, 3.141]

4 Principe

4.1 Généralités

Le présent document décrit trois méthodes de dosage du formaldéhyde libre en pot dans les produits de peinture qui ont été validées pour donner des résultats comparables pour des échantillons sélectionnés par rapport à leurs limites statistiques de comparaison pour les méthodes A et B et avec une seule comparaison pour la méthode C.

4.2 Équilibres de formaldéhyde libre dans la matrice de produit de peinture

Lorsqu'une substance libératrice de formaldéhyde est ajoutée à un produit de peinture, un équilibre est établi entre le formaldéhyde lié à la substance libératrice de formaldéhyde et le formaldéhyde libre en pot. Cet équilibre dépend de la valeur du pH, de la matrice de produit de peinture, de la substance libératrice de formaldéhyde et de la température. En outre, dans les produits de peinture diluables à l'eau, il existe également un équilibre entre le formaldéhyde libre en pot et la matrice elle-même. Le formaldéhyde libre en pot peut subir diverses réactions d'équilibre, par exemple réaction avec l'eau pour former un hydrate ou avec d'autres molécules de formaldéhyde pour former des trimères.

Dans un produit de peinture, il faut différencier la teneur de formaldéhyde total en pot et la teneur de formaldéhyde libre en pot. Dans le présent document, la teneur de formaldéhyde libre en pot est définie comme la concentration de formaldéhyde déterminée par:

— la méthode A, c'est-à-dire par dérivation à l'acétylacétone suivie d'une détection et d'une quantification photométriques;

— la méthode B, c'est-à-dire par dérivation à la DNPH suivie d'une détection et d'une quantification par chromatographie en phase liquide couplée à une détecteur de lumière ultraviolette/visible (CLHP-UV/VIS); ou

— la méthode C, c'est-à-dire par séparation par chromatographie en phase liquide (CL) suivie d'une dérivation post-colonne à l'acétylacétone puis d'une quantification par détection de lumière ultraviolette/visible (UV/VIS).

4.3 Équilibres de formaldéhyde libre en pot pendant l'extraction

En plus des équilibres dans la matrice de produit de peinture mentionnés en 4.2, pendant l'extraction, l'équilibre du formaldéhyde libre en pot est également affecté par le solvant d'extraction.

En fonction de la nature du solvant d'extraction, du rapport échantillon/solvant, du temps d'extraction et de la valeur du pH, l'équilibre entre formaldéhyde lié et formaldéhyde libre en pot peut être déplacé vers l'un ou l'autre. Par conséquent, il est crucial de choisir le solvant d'extraction et les conditions d'extraction appropriés.

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview
ISO 7012-1:2025
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/1832-456c-a0e1-a858411f1a9e/iso-7012-1-2025

4.4 Équilibres de formaldéhyde libre en pot pendant la dérivation

Le formaldéhyde libre en pot contenu dans l'extrait (ou après séparation chromatographique) est dérivé par réaction chimique avec un agent de dérivation. La réaction est également une réaction d'équilibre. Pour garantir une dérivation complète, un excès d'agent de dérivation est ajouté.

4.5 Principe de la méthode A: dérivation à l'acétylacétone (ACAC) associée à une détection photométrique

4.5.1 Dérivation à l'ACAC

Afin de permettre la détection photométrique du formaldéhyde, une dérivation doit être effectuée. La dérivation introduit un chromophore après réaction avec le formaldéhyde, qui a la propriété d'absorber la lumière ultraviolette (UV) ou visible (VIS).

La dérivation est réalisée avant l'analyse photométrique (dérivation pré-colonne).

Le formaldéhyde libre en pot est dérivé en 3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine en utilisant de l'ACAC et des ions ammonium (réaction de Hantzsch). L'absorption maximale du composé est à une longueur d'onde de 412 nm.

4.5.2 Détection et quantification avec un photomètre spectral

Un photomètre spectral est appliqué pour quantifier le produit de la réaction formaldéhyde-ACAC qui, à son tour, peut être utilisé pour calculer la concentration de formaldéhyde libre en pot dans la matrice de produit de peinture.

4.6 Principe de la méthode B: dérivation à la dinitrophénylhydrazine (DNPH) associée à une séparation par chromatographie en phase liquide (CL) et à une détection UV/VIS

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview

4.6.1 Dérivation à la DNPH

Le formaldéhyde libre en pot peut être dérivé avec de la DNPH, ce qui conduit à la formation d'un composé qui peut être séparé par chromatographie en phase liquide et détecté à l'aide d'un détecteur UV/VIS à 360 nm.

ISO 7012-1:2025
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/89915ac5-5822-456c-a0e1-a858411f1a9e/iso-7012-1-2025

4.6.2 Séparation, détection et quantification par CL-UV/VIS

La chromatographie en phase liquide est appliquée pour séparer les différents produits de réaction aldéhyde-DNPH. Une détection UV/VIS ultérieure est utilisée pour identifier et quantifier la concentration du produit de réaction formaldéhyde-DNPH, ce qui permet de calculer la teneur de formaldéhyde libre en pot dans l'échantillon de peinture.

Si la dérivation à la DNPH est utilisée, la détermination de la teneur de formaldéhyde libre en pot doit être effectuée par analyse CL-UV/VIS, car la DNPH réagit également avec d'autres aldéhydes qui peuvent interférer lors de la détermination avec un photomètre spectral.

4.7 Principe de la méthode C: séparation par chromatographie en phase liquide (CL) suivie d'une dérivation post-colonne à l'ACAC puis d'une quantification avec détection UV/VIS

4.7.1 Séparation du formaldéhyde libre par chromatographie en phase liquide

La chromatographie en phase liquide est réalisée avant la dérivation. Elle est appliquée pour séparer le formaldéhyde libre de tous les autres composants présents dans l'extrait aqueux afin d'éviter les interférences de détection.

4.7.2 Dérivation post-colonne à l'acétylacétone (ACAC) et quantification avec détection UV/VIS

Pour permettre la détection du formaldéhyde séparé, la dérivation est réalisée comme décrit en 4.5.1, mais dans ce cas en mélangeant l'ACAC à la sortie de la colonne. La quantification est effectuée en ligne

© ISO 2025 – Tous droits réservés

au moyen d'une détection UV/VIS à l'absorption maximale du produit de réaction formaldéhyde-ACAC, c'est-à-dire à 412 nm.

5 Appareillage

5.1 Généralités

L'appareillage de laboratoire habituel et, en particulier, l'appareillage suivant indiqué de 5.2 à 5.6 doit être utilisé.

5.2 Appareillage général

5.2.1 Balance de précision, permettant de peser à 0,000 1 g près.

5.2.2 Fioles jaugées appropriées pour l'étalonnage, avec bouchons en verre rodé.

5.2.3 Pipettes appropriées.

5.3 Appareillage d'extraction

5.3.1 Centrifugeuse, permettant de produire un surnageant limpide.

NOTE Une vitesse de rotation de (5 000 à 20 000) tours par minute (r/min) s'est révélée appropriée.

iTeh Standards
(https://standards.iteh.ai)
Document Preview

5.3.2 Tubes pour centrifugeuse, pouvant résister à l'accélération.

5.3.3 Tubes pour centrifugeuse d'ultrafiltration, si nécessaire.

5.3.4 Verrerie jaugée (fiole ou éprouvette graduée), d'un volume approprié et avec bouchons en verre rodé.

NOTE Pour les conditions normalisées, une verrerie de 25 ml est souvent utilisée.

https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/89915ae5-5832-456c-a0e1-a858411f1a9e/iso-7012-1-2025

5.3.5 Filtre à usage unique, par exemple d'une porosité de 0,2 µm, et seringues.

5.4 Appareillage pour la méthode A

5.4.1 Photomètre spectral, permettant de mesurer à une longueur d'onde de 412 nm.

5.4.2 Cuves appropriées.

5.5 Appareillage pour la méthode B

5.5.1 Système de CL [CLHP ou chromatographie en phase liquide ultra-performance (UHPLC)]

Ce système de CL doit être équipé:

— d'un système d'injection d'échantillon;

— d'un système de pompage de solvant en mesure de mélanger des solvants;

— d'un compartiment d'échantillon pouvant maintenir la température requise;

— d'un compartiment de colonne à réglage de température;

— d'un détecteur UV-VIS [ou éventuellement d'un détecteur à barrette de diodes (DAD)];

© ISO 2025 – Tous droits réservés