



Norme
internationale

ISO 7012-3

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

Partie 3:
**Dosage des isothiazolinones en pot
par CL-UV et CL-SM**

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

Part 3: Determination of in-can isothiazolinones with LC-UV and LC-MS

Première édition
2025-03

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

[ISO 7012-3:2025](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/0b17ad54-c712-4211-b9b2-bf651cac87b8/iso-7012-3-2025)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/0b17ad54-c712-4211-b9b2-bf651cac87b8/iso-7012-3-2025>



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	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	2
5 Appareillage	2
5.1 Généralités	2
5.2 Équipement d'extraction et de préparation des échantillons	3
5.3 Système de CL-UV/VIS	3
5.4 Système de CL-SM/SM ou de CL-SM	3
6 Réactifs et matériaux	4
7 Échantillonnage	5
8 Mode opératoire	5
8.1 Généralités	5
8.2 Méthode CL-UV/VIS	5
8.2.1 Extraction pour la CL-UV/VIS	5
8.2.2 Conditions opératoires de la CL-UV/VIS	6
8.2.3 Blanc	6
8.2.4 Interférences de CL-UV/VIS	6
8.2.5 Étalonnage de la CL-UV/VIS	6
8.2.6 Détermination par CL-UV/VIS	7
8.3 Méthode CL-SM	7
8.3.1 Extraction pour la CL-SM	7
8.3.2 Dilution supplémentaire	8
8.3.3 Filtration	8
8.3.4 Conditions opératoires de la CL-SM	8
8.3.5 Blanc	8
8.3.6 Interférences de CL-SM	8
8.3.7 Étalonnage de la CL-SM	9
8.3.8 Dosage par LC-MS	10
9 Calcul	10
10 Fidélité	10
10.1 Généralités	10
10.2 Limite de répétabilité, <i>r</i>	10
10.3 Limite de reproductibilité, <i>R</i>	11
11 Rapport d'essai	11
Annexe A (informative) Exemple de conditions de CL	12
Annexe B (informative) Exemple de conditions de CL-SM/SM en mode MRM	15
Annexe C (normative) Calcul de la teneur en agent de préservation avec ajout dosé pour la méthode CL-SM	18
Annexe D (informative) Méthode mécanique d'homogénéisation et d'extraction	20
Annexe E (informative) Résultats de l'essai interlaboratoires	21
Bibliographie	23

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 pas reçu 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.

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

Partie 3: Dosage des isothiazolinones en pot par CL-UV et CL-SM

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie l'appareillage et les méthodes d'analyse pour déterminer la teneur des agents de préservation isothiazolinones en pot dans des produits de peinture diluables à l'eau ou dans des produits apparentés.

Le présent document est également applicable aux dispersions polymères.

2 Références normatives

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*

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

ISO 7012-3:2025

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/0b17ad54-c712-4211-b9b2-bf651cac87b8/iso-7012-3-2025>

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]

3.2

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 dont la viscosité peut être réduite par addition d'eau

[SOURCE: ISO 4618:2023, 3.272]

3.3

limite de détection de l'instrument

trois fois l'écart-type du résultat obtenu pour l'essai à blanc en utilisant un instrument spécifique

[SOURCE: ISO 8124-5: 2015, 3.5]

3.4

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 ou d'un *produit de peinture en phase aqueuse* ([3.2](#))

[SOURCE: ISO 4618:2023, 3.141]

4 Principe

L'échantillon est extrait avec un solvant de dilution approprié en utilisant une méthode d'homogénéisation appropriée, telle qu'un bain-marie à ultrasons. L'extrait est purifié par centrifugation, après quoi les isothiazolinones sont identifiées et quantifiées par chromatographie en phase liquide (CL) couplée à une détection dans le domaine ultraviolet/visible (UV/VIS) ou à différents types de détecteur de spectrométrie de masse. Cela inclut la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem quadripôle (CL-SM/SM) et la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse simple quadripôle (CL-SM).

Pour les besoins du présent document, le terme CL couvre également la chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) ou la chromatographie en phase liquide ultra-performance (par exemple, UPLC ou UHPLC).

L'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et l'ionisation par électronébulisation (ESI) se sont révélées appropriées. D'autres techniques d'ionisation et analyseurs de masse présentant des performances suffisantes peuvent également être utilisés.

NOTE La différence entre les résultats devrait être inférieure aux limites de reproductibilité des méthodes pour un échantillon de peinture en phase aqueuse standard. Dans le cadre de l'essai interlaboratoires conformément à l'[Annexe E](#), la détermination par la méthode CL-UV/VIS et la méthode CL-SM ou CL-SM/SM s'est révélée fournir des résultats comparables dans les limites de reproductibilité des méthodes, ce qui valide l'énoncé ci-dessus.

Le présent document est en général applicable à la n-octyl-4-isothiazolin-3-one (OIT) et à la 4,5-dichloro-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (DCOIT). Toutefois, le document n'a pas été validé pour l'OIT et la DCOIT lors de l'essai interlaboratoires. Il existe des normes nationales couvrant ces composés.

5 Appareillage

5.1 Généralités

L'appareillage de laboratoire habituel et, en particulier, l'appareillage suivant indiqué de [5.2](#) à [5.4](#) doit être utilisé.

5.2 Équipement d'extraction et de préparation des échantillons

5.2.1 Centrifugeuse à grande vitesse, avec une accélération à une vitesse appropriée.

NOTE Une vitesse de rotation de (5 000 à 30 000) tours par minute (r/min) s'est révélée appropriée.

5.2.2 Bain-marie à ultrasons, ayant une fréquence de 35 kHz à 45 kHz.

5.2.3 Balance analytique, permettant de peser à 0,1 mg près.

5.2.4 Fiole jaugée à un trait, de capacité nominale de 10 ml, 25 ml, 50 ml et 100 ml.

5.2.5 Pipettes, pipettes à volume fixe appropriées, pipettes graduées et pipettes Pasteur.

5.2.6 Tubes pour centrifugeuse, avec bouchons à pression/à vis appropriés.

5.2.7 Flacons en verre pour passeur d'échantillons, avec bouchons pré-fendus à pression/à vis appropriés, de 2 ml.

5.2.8 Seringue, d'un volume minimal de 2 ml.

5.2.9 Membrane de filtration, d'environ 0,22 µm de porosité.

5.3 Système de CL-UV/VIS

5.3.1 Système de CL, 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 et d'un compartiment de colonne à réglage de température, d'un système de dégazage et d'un logiciel de traitement des données. Un système de CL pouvant fonctionner aux débits, pressions, réglages de température, volumes d'échantillon et autres exigences du document doit être utilisé.

5.3.2 Colonne analytique; des colonnes à phase inverse C18 ont été utilisées pour mettre au point la présente méthode d'essai. Toute colonne qui atteint une résolution adéquate peut être utilisée. Les temps de rétention et l'ordre d'élution peuvent varier en fonction de la colonne utilisée et doivent être vérifiés.

5.3.3 Détecteur UV/VIS, ou éventuellement un détecteur à barrette de diodes (DAD).

5.4 Système de CL-SM/SM ou de CL-SM

5.4.1 Système de CL, 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 et d'un compartiment de colonne à réglage de température, d'un système de dégazage et d'un logiciel de traitement des données. Un système de CL pouvant fonctionner aux débits, pressions, réglages de température, volumes d'échantillon et autres exigences du document doit être utilisé.

5.4.2 Colonne analytique, comme spécifié en [5.3.2](#).

5.4.3 Système de SM/SM ou de SM, avec ionisation APCI ou ESI. D'autres techniques d'ionisation et analyseurs de masse présentant des performances suffisantes peuvent également être utilisés.

6 Réactifs et matériaux

Sauf indication contraire, n'utiliser, au cours de l'analyse, que des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou de l'eau de qualité 1, conformément à l'ISO 3696. Les solvants doivent être de qualité appropriée pour la CL-UV/VIS et la CL-SM, c'est-à-dire de qualité CL-SM pour l'analyse CL-SM.

6.1 Substances de référence: méthylisothiazolinone (MIT, N° CAS^{®1} 2682-20-4), 5-chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one (CMIT, N° CAS 26172-55-4), 1,2-benzisothiazolin-3-one (BIT, N° CAS 2634-33-5).

6.2 Méthanol (N° CAS 67-56-1).

6.3 Acétonitrile (N° CAS 75-05-8).

6.4 Acide formique (N° CAS 64-18-6).

6.5 Acide acétique (N° CAS 64-19-7), ≥ 99 % en fraction massique, facultatif pour de meilleurs taux de récupération.

NOTE L'acide acétique se révèle utile pour améliorer le taux de récupération en dispersant davantage l'émulsion de peinture.

6.6 Acétate d'ammonium (N° CAS 631-61-8).

6.7 Agent de floculation (facultatif pour une meilleure précipitation en cas d'utilisation de CL-UV/VIS), par exemple sulfate d'aluminium ≥ 98 %, réactif de Carrez.

Un agent de floculation (par exemple, sulfate d'aluminium, réactif de Carrez) peut être utilisé pour purifier la solution d'échantillon après l'extraction. Dans ce cas, des essais doivent être réalisés pour s'assurer que l'utilisation de l'agent de floculation ne réduit pas le taux de récupération par rapport à l'analyse sans agent de floculation.

6.8 Solvant de dilution, permettant de diluer l'échantillon. Il doit avoir une pureté d'au moins 99 % (en masse) ou être d'une pureté connue, et ne doit pas contenir de substances susceptibles d'influer sur la détermination, en provoquant par exemple des pics de recouvrement dans le chromatogramme. Le méthanol et un mélange d'eau et de méthanol (1:1 en volume) se sont révélés appropriés.

Il est également admis d'utiliser d'autres solvants appropriés. Toutefois, il convient de s'assurer que l'échantillon ne forme pas d'agglomérat pouvant encapsuler les agents de préservation et conduire de ce fait à des erreurs d'analyse.

6.9 Étalon interne (EI) pour la méthode CL-SM, qu'il convient d'ajouter à l'étape d'extraction et aux solutions étalons de travail.

Il convient d'utiliser autant que possible des étalons internes marqués par un isotope.

6.10 Solutions étalons d'étalonnage

6.10.1 Généralités

Il convient de préparer les solutions étalons d'étalonnage dans le même solvant de dilution que la solution d'échantillon finale. Toutes les solutions étalons utilisées dans le cadre de la présente méthode doivent être préparées comme en [6.10](#).

1) Le CAS Registry Number[®] (N° CAS[®]) est une appellation commerciale de l'American Chemical Society (ACS). Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que l'ISO approuve l'emploi du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils aboutissent aux mêmes résultats.

Des solutions-mères étalons disponibles sur le marché dont la teneur est connue peuvent également être utilisées. Si nécessaire, le contenu de ces solutions doit être déterminé à l'aide d'étalons certifiés/traçables (voir [6.1](#)).

NOTE Si une solution-mère étalon disponible sur le marché est utilisée, les solutions étalons de travail sont préparées dans une fiole jaugée à un trait ([5.2.4](#)) en diluant la solution-mère avec le solvant de dilution ([6.8](#)).

6.10.2 Solutions-mères étalons

Peser chacune des substances de référence cibles ([6.1](#)) dans une fiole jaugée à un trait de 100 ml ([5.2.4](#)) à des concentrations suffisamment élevées pour permettre la préparation des solutions étalons de travail. Compléter jusqu'au trait de jauge avec du solvant de dilution ([6.8](#)) et agiter jusqu'à dissolution complète. Transférer les solutions-mères étalons dans une fiole en verre ambré et fermer à l'aide d'un bouchon en verre ou d'un bouchon revêtu de PTFE. Recouvrir le col du flacon avec un film souple d'étanchéité de laboratoire. La préparation des solutions-mères étalons doit être renouvelée après un certain laps de temps au bout duquel une dégradation peut se produire et qui doit être déterminé par le laboratoire.

NOTE Normalement, une solution-mère peut être conservée au réfrigérateur entre 2 °C et 6 °C à l'obscurité pendant 1 mois au maximum, sous réserve d'avoir démontré sa stabilité, ou conformément à la date de péremption indiquée par le fabricant.

Étant donné l'application large de la présente méthode et les différences de stabilité en partie liées au pH des agents de préservation, des mélanges d'analytes de différentes compositions peuvent être nécessaires.

6.10.3 Solutions étalons de travail

Préparer des solutions étalons de travail d'au moins cinq niveaux de concentration à partir de la solution-mère étalon ([6.10.2](#)) en la diluant avec un solvant de dilution ([6.8](#)). Il est possible qu'elles ne soient stables que quelques jours. La préparation des solutions étalons de travail doit être renouvelée après un certain laps de temps au bout duquel une dégradation peut se produire et qui doit être déterminé par le laboratoire.

Si un étalon interne est utilisé, un volume fixe de solution d'étalon interne doit être ajouté aux solutions étalons de travail avant dilution.

7 Échantillonnage

ISO 7012-3:2025

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/0b17ad54-c712-4211-b9b2-bf651cac87b8/iso-7012-3-2025>

Prélever un échantillon représentatif du produit à soumettre à essai (ou de chaque produit dans le cas d'un système multicouche) comme spécifié dans l'ISO 15528.

Examiner et préparer chaque échantillon pour essai, comme spécifié dans l'ISO 1513, en préparant l'échantillon final pour essai à l'état «prêt à l'emploi».

8 Mode opératoire

8.1 Généralités

Effectuer tous les essais en prélevant des échantillons de peinture en double comme décrit à l'[Article 7](#).

8.2 Méthode CL-UV/VIS

8.2.1 Extraction pour la CL-UV/VIS

Peser, à 0,1 mg près, $2 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$ de l'échantillon pour essai dans une fiole jaugée à un trait de 25 ml ([5.2.4](#)). Introduire environ 10 ml de solvant de dilution ([6.8](#)) dans la fiole, agiter dans le bain-marie à ultrasons ([5.2.2](#)) jusqu'à homogénéisation (3 min d'agitation manuelle suffisent généralement), compléter jusqu'au trait de jauge avec du solvant de dilution ([6.8](#)) et agiter à nouveau jusqu'à homogénéisation (30 s d'agitation manuelle suffisent généralement).

Il est admis d'utiliser une autre masse d'échantillon, à condition de conserver la même proportion entre la masse de l'échantillon et le volume de la fiole jaugée à un trait. Par exemple, si 4 g ± 0,4 g d'échantillon pour essai sont utilisés, le volume de la fiole jaugée à un trait doit être de 50 ml et il convient que le solvant de dilution pour la première homogénéisation soit d'environ 20 ml. La masse ne doit néanmoins pas être inférieure à 0,5 g.

NOTE 1 Le volume mort n'est pas pris en compte dans le mode opératoire d'extraction et les calculs ultérieurs.

Placer la fiole jaugée à un trait (5.2.4) dans le bain-marie à ultrasons (5.2.2) et procéder à l'extraction à (25 ± 5) °C pendant 10 min.

Il est également permis d'utiliser d'autres méthodes appropriées d'homogénéisation et d'extraction dont le caractère tout aussi approprié a été démontré. L'Annexe D fournit un exemple de méthode mécanique d'homogénéisation et d'extraction.

Transférer ensuite une aliquote appropriée de la solution d'échantillon dans un tube pour centrifugeuse (5.2.6) et centrifuger à une vitesse appropriée (généralement, 25 000 r/min) pendant au moins 10 min afin d'obtenir une solution limpide. À l'aide d'une membrane de filtration (5.2.9), prélever et transférer une aliquote appropriée de la solution dans un flacon en verre pour passeur d'échantillons (5.2.7) pour analyse CL.

NOTE 2 L'injection directe dans la CL d'une solution contenant des matières en suspension ou d'une solution trouble peut contaminer l'équipement. L'utilisation d'un agent de floculation (6.7) s'est révélée utile pour purifier la solution d'échantillon après l'extraction.

NOTE 3 Une centrifugation à une température comprise entre -5 °C et -1 °C s'est révélée utile pour purifier l'échantillon et faciliter la filtration.

Si nécessaire, préparer une solution plus diluée en utilisant un volume approprié de solvant de dilution (6.8).

8.2.2 Conditions opératoires de la CL-UV/VIS

Optimiser les conditions opératoires de la CL-UV/VIS conformément aux instructions du fabricant. Le programme approprié de gradient de la phase mobile de CL-UV/VIS est déterminé de manière expérimentale pendant la mise au point et la validation de la méthode. Un exemple de conditions opératoires types est donné à l'Annexe A.

8.2.3 // Blanc ds.iteh.ai/catalog/standards/iso/0b17ad54-c712-4211-b9b2-bf651cac87b8/iso-7012-3-2025

Traiter le blanc, c'est-à-dire le solvant de dilution (6.8), exactement de la même manière que les échantillons. Il convient d'analyser de préférence les blancs de mode opératoire pour chaque lot d'échantillons (20 échantillons au maximum).

8.2.4 Interférences de CL-UV/VIS

Les substances ayant des temps de rétention et des longueurs d'onde de détection similaires peuvent interférer pendant la détermination par CL-UV/VIS.

Ces interférences peuvent entraîner des signaux résolus de manière incomplète ou des signaux supplémentaires dans le chromatogramme. En fonction de leurs niveaux dans l'échantillon, ces substances peuvent affecter l'exactitude et la fidélité des résultats.

8.2.5 Étalonnage de la CL-UV/VIS

Préparer les solutions étalons d'étalonnage comme décrit en 6.10. Veiller à injecter le même volume pour l'étalonnage et le mesurage des échantillons.

L'étalonnage initial permet d'établir le domaine de travail linéaire de la courbe d'étalonnage. Il s'effectue lors de la première utilisation d'une méthode et à la suite de la maintenance et/ou de la réparation de l'équipement.