

Opsætning af og kontrol af kritiske parametre i ISO 15181

Bestemmelse af kobberudludning fra skibsmaling

Martin Mørk Larsen
Danmarks Miljø undersøgelser.
Afdeling for Havmiljø og Mikrobiologi

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljø styrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

1	BAGGRUND OG FORMÅL	4
2	ISO 15181 METODENS HISTORIE	6
2.1	UDVIKLING AF ISO 15181	6
2.2	TIDLIGERE UNDERSØGELSER	7
2.3	INTERLABORATORIE TEST	8
3	OPSÆTNING AF METODEN	10
3.1	TESTOPSTILLINGEN	10
3.2	OPBEVARINGS BEHOLDER	11
3.3	KOBBERUDLUDNING FRA 3 CYLINDRE	12
3.4	KEMISKE ANALYSER	12
4	RESULTATER	15
4.1	TESTOPSTILLING OG KAR	15
4.2	7 DAGES KOBBERUDLUDNING	17
5	METODISKE PROBLEMER	20
5.1	TESTOPSTILLING	20
5.2	OPBEVARINGS BEHOLDER	21
5.3	ANALYTISK-KEMISKE PROBLEMER	21
5.4	KILDER TIL USIKKERHED I ISO 15181	22
6	KONKLUSION	24
6.1	EKSISTERENDE INFORMATION	24
6.2	DENNE UNDERSØGELSE	24
6.3	BEHOV FOR INDDRAGELSE AF NY VIDEN	24
7	REFERENCER	26
7.1	REFEREREDE KILDER	26
7.2	ANDEN LITTERATUR	26

Bilagsfortegnelse

Bilag 1: Instruktioner i maling og fremstilling af havvand

Bilag 2: Beregning af lagtykkelse af maling på cylindre

1 Baggrund og formål

Bundmalinger til skibe skal sikre, at skibet ikke begros af rurer og andre organismer som dels øger friktionen mod vandet og dermed brændstofforbruget, og dels kan nedsætte manøvredygtigheden af skibe, og dermed give anledning til farlige situationer.

En væsentlig ingrediens i disse malinger er kobber (20-40 vægtprocent af malingerne udgøres normalt af kobber), som har en bredspektret giftvirkning overfor alger og vandlevende organismer. Kobberet er bygget ind i malingen, så den frigives langsomt men konstant, og ISO 15181 er en metode, der anvendes til at måle frigivelsesraten eller udludningshastigheden af kobber som funktion af tid.

Formålet med dette projekt er at starte en national vidensopbygning om metoden, og sætte et dansk laboratorium i stand til at måle udludningshastighederne efter ISO 15181. Måling af kobber udludningshastigheden er af stor betydning evaluering og bedømmelse af fremtidige projekter om udfasning af biocider fra bundmaling. Dette kan kun gøres ved at opsætte testopstillingen og teste nogle af de usikkerheder, der normalt er i forbindelse med udførelsen af testen.

I et forsøg på at gøre bundmalinger mere miljøvenlige, prøver man at begrænse frigivelsen af kobber fra malingerne til et niveau som lige netop er effektivt og holder skibsbunden ren for begroning. Denne målemetode kan bruges til at undersøge, hvor meget kobber der frigives fra skibsmalinger målt under standardbetingelser i et laboratorium, og dermed sammenligne udludningsraterne for forskellige formuleringer og kobberindhold i bundmalinger under standardbetingelserne.

Metoden kan ikke anvendes direkte til at forudsige udludning i danske farvande, da der er helt andre temperatur og saltholdigheder end standardbetingelserne, ligesom der også er organisk materiale, der kan fungere som kompleksdanner og ændre udludningshastigheden

Bekendtgørelsen om import, salg og anvendelse af biocidholdige bundmalinger forbyder anvendelse af stoffer der klassificeres med risikosætning R53 (stoffer der kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i havmiljøet) fra 1. januar 2003. Kobber er endnu ikke klassificeret.

Princippet i metoden er, at en cylinder af passende materiale bemales på 100 cm^2 med 100-200 μm tykt malingslag. Fra en opbevaringstank med syntetisk havvand, hvorfra biocid og kobber fjernes med et filtersystem, overføres cylinderen på faste dage til en testopstilling, hvor cylinderen roteres med en hastighed der svarer til 0.4 knob i 1.5 ltr havvand i en time. Kobber indholdet måles herefter i testopstillingens havvand, og for

en fuld undersøgelse udføres dette på 9 udvalgte dage over en periode på 6 uger.

På grund af tidspres testes metoden kun med en minimal undersøgelse på 4 udvalgte dage (dag 1, 3, 7 og 14) over en uge, ligesom det ikke var muligt at få hele testopstillingen klar inden 31/12 1999. Uden velvillig hjælp fra J.C. HEMPELs skibsfarve-fabrik A/S, specielt Martin Wiese og Santiago Arias (HEMPEL, Spanien) havde det ikke været muligt at gennemføre dette projekt.

2 ISO 15181 metodens historie

I 1991 udgav American Society for Testing and Materials (ASTM) en metode D1508-90 [1] til bestemmelse af udludningshastigheder for organotin-baserede malinger. Metoden er specifikt begrænset til organotin, men med den totale udfasning af tin-baserede malinger [2] er det mere relevant at kunne bestemme kobber og biocider, det anvendes i moderne malinger. En gruppe under International Organisation for standardisering (ISO) (ISO/TC35/SC9/WG27) gik i 1994 igang med at lave en generel metode til bestemmelse af udludningshastighed af antibegroningsmalinger. Det har ført til to ISO metoder: ISO/FDIS 15181-1 og ISO/FDIS 15181-2 for hhv. generel ekstraktion af kobber og tinbaserede biocider, og bestemmelse af kobber ionkoncentrationer i ekstraktet og udludningshastigheds beregninger.

2.1 Udvikling af ISO 15181

ISO 15181-1 og -2 er blevet udformet med baggrund i ASTM metoden, og forsøgsbetingelserne er strammet op i forhold til denne på baggrund af bl.a. en undersøgelse af Tanaka og Yashikawa (1990), som fandt store spredninger i udludningen af TBT afhængig af især pH; men også temperatur og salinitet. Hvor TBT udludes hurtigere i basisk havvand er kobber udludningen størst i mere surt havvand.

På universitetet i Plymouth har Fisher og Hill (Fisher og Hill (1995) og (1996)) arbejdet med udviklingen af metoden for ISO og IMO (International Maritime Organisation), og undersøgt en række fysisk-kemiske parametre, med samme resultat for kobber, som Tanaka og Yashikawa fandt for TBT. En opsummering af forskellene på ASTM og ISO metoden er gengivet i tabel 1.1.

De fysisk-kemiske parametre blev undersøgt, og det blev fundet, at temperatur fluktuationer indenfor de specificerede ISO grænser gav de mindste bidrag til usikkerheder (ca. 10%). På samme niveau fandtes salinitetsvariationer indenfor ISOs grænser, mens den største forskel på op til 50% fandtes som følge af pH variationer og disse variationer lå også indenfor ISOs grænser.

Metode	ASTM D5108-90	ISO/DIS 15181 1,2
Panel	Polycarbonat/3 replikater	Polycarbonat/2 replikater
Malet område	200 cm ²	100 cm ²
Reference cylinder	1 umalet	1 umalet+1 reference
Tørringsbetingelse	7 dage ved 23-27°C	7 dage (ISO 3270)
<i>Frigørelses rate måling:</i>		
Materiale	Polycarbonat	Polycarbonat
Dimensioner	D: 13.5cm; H: 19cm	D: 12-15cm, H 17-21cm
Cylinder diameter	65 mm	65±5 mm
Havvand	ASTM D 1141	ISO 15181-1 (7 salte)
temperatur	23-27°C	22-24°C
pH	7,8-8,2	7,9-8,1
Salinitet	30-35 PSU	32-34 PSU
Cylinder rotering	1 time ved 60±5 rpm	1 time ved 60 rpm
Test frekvens (dag)	1,3,7,10,14,21,24,28,31,35,38,42,45 (op til 73)	1,3,7,10,14,21,28,35,42 hver 7.dag til fastsat dag
<i>Opbevarelses tank:</i>		
Havvand	ASTM D 1141	ISO 15181-1 (7 salte)
Temperatur	21-27°C	22-24°C
Salinitet	30-35 PSU	32-34 PSU
pH	7.8-8.2	7.9-8.1
Filtrering	2-8x pr. time, Carbon filter	6-8x pr. time, Carbon filter+ionbytter søjle
Max. Biocidniveau	100µg/l TBT	100 µg/l Cu
<i>Rapport: Beregning af den kumulative udludningshastighed er forskellig for ASTM og ISO, ISO metodens beregningsmåde giver højere præcision.</i>		

Tabel 1.1: Forskel på ASTM og ISO metode til bestemmelse af udludningshastigheder for antibegroningsmalinger efter Arias (1999)

2.2 Tidligere undersøgelser

Fisher og Hills arbejde med udvikling af ISO metoden (Fisher og Hill (1995) og (1996)) er de eneste tilgængelige data for kobber. De har undersøgt de fysisk-kemiske parametre, og for en times rotation af cylindrene fandtes følgende afhængighed af de forventede mest følsomme fysisk/kemiske parametre:

Temperaturforskelle på 2°C (24-26°C) giver en forskel i koncentration på 40 ppb, svarende til 12% forskel i forhold til middelkoncentrationen. Den procentvise forskel er ca. konstant for øget rotationstid.

Salinitetsforskelle på 5 PSU (30-35 PSU) giver en ændring i kobber koncentrationen på 16 ppb, en difference på 30% af middel indholdet, for 33-35 ppt findes en forskel på 6 ppb (10%). For længere rotationstider end 1 time stiger forskellen mellem 33 og 35 psu dramatisk til over 30 ppb Cu (30%).

For pH er der testet med forskelle i 0.5 pHs trin (ISO metoden foreskriver pH kontrol indenfor pH 7.9-8.1), hvilket giver en forskel på en faktor 3 fra pH 8.5 til pH 7.5. Jo lavere pH jo højere kobber koncentration. Ses på forskellen mellem pH 8 og hhv. 8.5 og 7.5 findes en middel forskel på ca. 55% i forhold til middel koncentrationer. For længere rotationstid end 1 time findes ca. tilsvarende procentvis forskel (omkring 50-60%).

Generelt var resultaterne således, at temperatur fluktuationer indenfor de specificerede ISO grænser gav de laveste usikkerheder (ca. 10%), på samme niveau fandtes saliniteten, og med den største forskel på ca. 50% som følge af pH.

Dette gav anledning til langtidstests, hvor pH blev styret med en præcision af 0.02 enheder i spring af 0.1 og 0.2 pH-enheder. Resultatet fra denne test viste, at den tilladte ASTM variation på 0.4 pH enheder gav anledning til en usikkerhed på udludningsraten for hver dags test på 24-80%, med en tendens til at usikkerheden faldt med dagene for testens udførsel, således at der efter 25 dage for en ren kobber maling, og efter 4 dage for kobber/tin maling blev fundet ca. 30% forskel på udludningsraten for pH 7,8 og 8,2. Tilsvarende forsøg med salinitet viste en forskel på 7-40% for 33 og 35 psu saltvand, igen med en tendens til lavere forskel efter 12 dage. Endelig gav temperature forskelle fra 24 til 26°C forskelle på 9-44%, igen med tendens til bedre resultater (dvs. konstante) efter ca. 20 dage.

2.3 Interlaboratorie test

Efter udviklingen af ISO metoden er der foretaget en interlaboratorie test af 4 malingstyper på 8 laboratorier. Resultaterne er offentliggjort i European Coatings Journal (Arias (1999)).

Interlaboratorie testen inkluderede udover 3 cylindre af hver af de 4 malingstyper også tre vandprøver af kobber i syntetisk havvand, til kontrol af laboratoriernes evne til at måle kobber.

De tre vandprøver indeholdt henholdsvis 0, 50 og 200 µg Cu/l. Resultaterne af kobber analyserne viste en relativ spredning på 9% for 200 µg/l (middel værdi fundet: 197.3 µg/l) og 16% på 50 µg/l niveau (middelværdi fundet: 54.2 µg/l).

Korrigeres for blindniveauerne, som de deltagende laboratorier fandt, findes i stedet en relativ spredning på 7% ved 189.5 µg/l hhv. 17% ved 46.4 µg/l, altså en lidt dårligere genfinding (93-95%) og ingen forbedring i spredning for den lave prøve.

Laboratorierne må forventes at kunne analysere for kobber indenfor ca. 10-15% spredning. Kun 1 af laboratorierne havde problemer med blindprøven. Dette laboratorie udviste også de laveste udludningshastigheder og akkumulerede udludninger for mange af malingerne, hvilket kunne

tyde på problemer med at måle de lave niveauer (og måske for høj blindværdi fratrasket prøverne generelt).

For de enkelte malinger blev udludningshastighederne bestemt, dels som kumulativ udludningsrate for 14 og 42 dage, og dels som middel udludningshastighed for dag 21-42. Resultaterne for prøverne er opsummeret i tabel 1.2. Malingstyperne, der blev anvendt var 2 tinbaserede copolymer (A, B: Franske flåde M150 og Chugoku F5) og to ablativ tin fri (C, D: US Navy 121 og Jotun kommerciel). Der er en tydelig tendens til højere spredning på de tin frie malingstyper end de tin/copolymer baserede malinger.

Laboratorierne rapporterede også grænser for deres pH, salinitet og temperatur område. For pH var de generelt indenfor ISOs grænser, dog var to laboratorier under de 7.9 (7.86 og 7.84 hhv). Saliniteten varierede mellem 31.8 og 41.4 (34.5 for næsthøjeste værdi), og temperaturen varierede mellem 21.8 og 25.5.

De opnåede spredninger for tinfrie malinger er uacceptable og kan ikke anvendes til kontrol (dækker over middeludludningshastigheder fra 2-202 $\mu\text{g Cu/cm}^2/\text{dag}$ for maling C og 1-30 $\mu\text{g Cu/cm}^2/\text{dag}$ for maling D), beregnet i henhold til ISO 15181-2.

Prøve	A Ablativ TBT	B Ablativ TBT	C TBT fri	D TBT fri
KR ₁₄	821 $\mu\text{gCu/cm}^2$	457 $\mu\text{gCu/cm}^2$	2473 $\mu\text{gCu/cm}^2$	268 $\mu\text{gCu/cm}^2$
RSD KR ₁₄	15%	22%	32%	34%
KR ₄₂	1562 $\mu\text{gCu/cm}^2$	158 $\mu\text{gCu/cm}^2$	5183 $\mu\text{gCu/cm}^2$	303 $\mu\text{gCu/cm}^2$
RSD KR ₄₂	20%	19%	47%	49%
MR ₂₁₋₄₂	24 $\mu\text{gCu/cm}^2/\text{dag}$	4 $\mu\text{gCu/cm}^2/\text{dag}$	73 $\mu\text{gCu/cm}^2/\text{dag}$	9 $\mu\text{gCu/cm}^2/\text{dag}$
RSD MR ₂₁₋	33%	31%	81%	78%

42

Tabel 1.2: Resultater af 8 laboratoriers test af 4 malinger i triplikat. KR: kumulative udludningshastighed for 14 og 42 dage, MR: Middel udludningshastighed for dag 21 til 42. RSD er den relative standard deviation (=standard afvigelsen divideret med middelværdien).

Set i lyset af Plymouth's udførte forsøg med pH, salinitet og temperatur variationer kunne en variation på middeludludningshastigheden for dag 21-42 på 10% for salinitet, 10% for temperatur og 20% for pH variationerne forventes, hvilket giver en total usikkerhed på 40%. Hertil kommer så en analyseusikkerhed for kobber, som i det lave niveau må forventes at ligge på ca. 15-20%, altså total ca. 60%.

3 Opsætning af metoden

3.1 Testopstillingen

Testopstillingen består af et termostatbad, med plads til op til 6 testcylindre. Termostatbadet kan temperatur justeres med en nøjagtighed på 0.1 °C.

Det var meningen at cylindrene skulle roteres af 6 individuelle jævnstrømsmotorer, der får strøm fra samme strømforsyning, og hastigheden reguleres ved at justere den påtrykte spænding. Hele motorhuset skulle kunne hæves op over termostatbadet for montering af cylindrene. På grund af tidspres og lang leveringstid for nogle af komponenterne var det ikke muligt at have systemet helt færdigt inden projektets afslutning.

For at udføre forsøg med varierende hastighed, blev indkøbt en Heidolph omrører motor, med elektronisk hastighedsstyring og digital udlæsning af omdrejningshastigheden. Denne kunne så anvendes til sekventiel kørsel af de 4 test cylindre, med det resultat at hele processen tager væsentlig længere tid end med et parallelt system (1 time pr. cylinder i stedet for op til 6 cylindre pr. time). Systemet er afbilledet på figur 3.1.



Figur 3.1: Test opstilling for måling af kobberudledning med ISO 15181. Bemærk reference termometret til venstre for badet og føleren der er placeret i selve karret med kunstigt havvand. De 3 af 6 positioner er anvendt for at opnå temperatur ligevægt.

Til temperatur kontrol anvendes et Julabo termostatbad, som kan justeres i temperatur trin på 0.1°C. Termostatbadet kontrolleres med TESTO-950 reference termometret med en pt100 føler. Karret fyldes med ca. 20 liter afsaltet vand, og termostateres til 23.0 °C. Som test af stabiliteten af ba-

det overvåges det med TESTO reference termometret natten over, og stabiliteten blev fundet til 22.85-23.11 °C over 13 timer (d. 20-21/12). Med 6x 1.5 liter vand i 2-liters polycarbonat kar blev temperatur ligevægten i badet kontrolleret og fundet at ligge indenfor 0.2 °C i alle hjørner af karet.

Da selve udførslen af testen forløber over en time, er det ikke at forvente, at saliniteten ændrer sig væsentligt pga. fordampning. Temperaturen kan dog variere over en time, ligesom pH kan forrykkes fra start til slut pga. komponenter fra malingen, som udludes. I tabel 3.1 er opstillet en oversigt over parametre, der er varieret for at teste selve udludningen.

Temperatur variationen følges dels med min-max termometre, dels med et reference termometer for at verificere temperaturen under en times udludning, ligesom det kontrolleres at temperaturen kan holdes i alle 6 kar under udludningen. For at sikre at temperaturen i de enkelte kar med saltvand er i overensstemmelse med selve badet skal disse omrøres manuelt.

Test nr.	Rpm	Salinitet	pH	T	Iltindhold	Parameter
1	30	33 psu	8.0	23°C	normalt	Rotation
2	60	33 psu	8.1	23°C	normalt	max pH
3	60	33 psu	8.0	22°C	normalt	lav temp
4	60	32 psu	8.1	22°C	normalt	min. udludning
5	60	33 psu	7.9	24°C	normalt	max T min pH
6	60	34 psu	8.0	24°C	normalt	max salt+Temp
7	60	34 psu	8.0	23°C	normalt	max salt
8	60	33 psu	7.9	23°C	normalt	min pH
9	60	33 psu	8.0	23°C	N ₂ boblet	Iltfri

Tabel 3.1 Oversigt over test udført for at kontrollere fysisk/kemiske parametre.

3.2 Opbevarings beholder

Som opbevarings beholder er anvendt et 60 liters akvarium (Akvastabil) med 25 liter syntetisk saltvand. Filtersystemet er en RENO 103 spandpumpe, med plads til 3 forskellige filtermaterialer. Filter kapaciteten er 390 liter/time, hvilket til 25 liter giver 15.6x filtrering pr. time. Filtret er i denne opstilling testet med et aktivt kulfilter nederst, efterfulgt af et polybyt filter (en ionbytter) og tilsidst filtrervat, for at tilbageholde evt. aktiv kul eller ionbytter partikler før returnering til opbevaringskarret.

Temperaturen overvåges ved hjælp af et min-max termometer, som er målt ud overfor reference termometret. Som varmekilde anvendes et 50 W akvastabil varmelegeme. Inden i sætning af cylindre første dag er pH justeret til 8.0, og pH måles mindst hver gang cylindrene tages op, ligesom Cu indhold testes sammen med prøverne. Ledningsevne måles for at følge saliniteten, og holde den mellem 32 og 34 psu ved tilsætning af

milliporevand. Herudover udtages vandprøver til salinometer for eksakt kontrol af saltholdigheden.

3.3 Kobberudludning fra 3 cylindre

Af de 8 cylindre, der blev malet (se appendiks B) blev de 3 (cylinder 1, 2 og 3) anvendt i 7-dages testen, sammen med cylinder 9 (blind). Cylinder 4 blev anvendt til at kontrollere de fysisk-kemiske parametre for udludningstesten. De resterende cylindre er ikke anvendt i dette projekt pga. problemer med at få opstilling færdig inden projektets afslutning.

Cylinder 1-4 er malet med en maling med forventet lav kobberudludning. Cylinder 4 blev anvendt til at teste omrøringshastighed og de andre parametres indflydelse på udludningshastigheden. Figur 3.2 viser et nærbillede af selve målecylinder og motor. De 4 øvrige bemalede cylindre er malet med en maling med forventet høj udludning af kobber, og var tænkt som kontrolgruppe. De er ikke anvendt yderligere i projektet.



Figur 3.2: Test opstilling for måling af kobberudludning med ISO 15181. Heidolph motoren kan justeres fra ca.30 rpm til ca. 2000 rpm med elektronisk udlæsning af den aktuelle omdrejningshastighed.

3.4 Kemiske analyser

Der anvendes en ekstraktionsmetode til at fjerne saltet fra prøverne inden injektion i grafitovns atomabsorptions spektrofotometer (Perkin Elmer zeeman 5100PC) med Zeeman baggrundskorrektion.

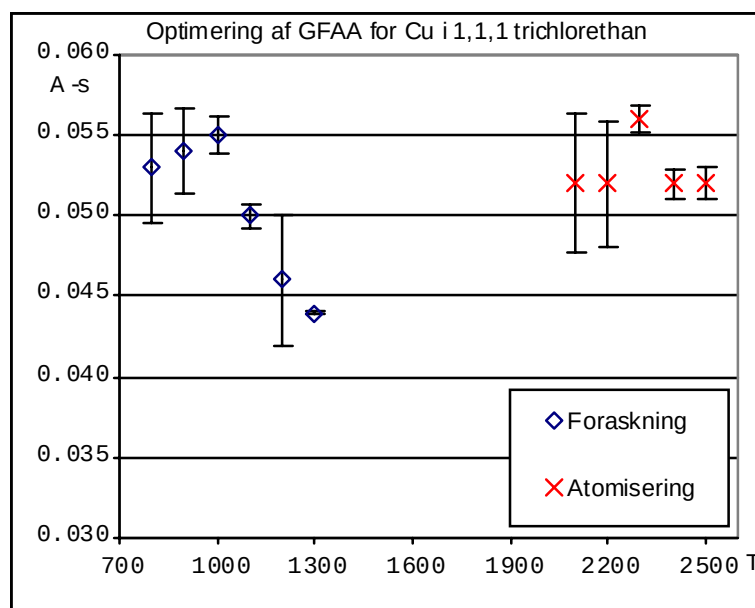
Kobberionerne bindes til ammonium pyrrolidin dithio-carbamat (APDC), som efterfølgende kan ekstraheres over i et organisk opløsningsmiddel. Metoden er velkendt, og som opløsningsmiddel kan anvendes methylisobutylketon (MIBK) som i Dansk Standard 262 (Dansk standardiseringsråd 1991), freon eller 1,1,1 trichlorethan (Apte og Gunn (1987)).

De to første ekstraktionsmidler har tidligere været anvendt på DMU, men erfaringerne med MIBK er, at injektion af MIBK direkte i grafitovn giver en dårligere repeterbarhed efter længere tidsanvendelse, idet det angriber autosamplersens injektionssystem. Ekstraktionen til freon anvendes til naturligt havvand, og giver en opkoncentrering på en faktor 20, hvilket formodes at være for meget for de koncentrationer, der forventes at findes i det syntetiske havvand efter udludning (ca. 100 µg/l), idet kobber over 200 µg/l ikke kan måles i grafitovn uden fortynding. Da disse prøver samtidig ville medføre en forurening med Cu i vores glasvarer, blev det i stedet besluttet at prøve med direkte ekstraktion til 1,1,1 trichlorethan.

Ekstraktionen udføres direkte i de kopper, der efterfølgende anvendes til grafitovnens autosampler. Der anvendes 250 eller 500 µl 1,1,1 trichlorethan til 500 eller 1000 µl prøve, hvilket giver en opkoncentrering på 1-4, afhængig af forventet indhold.

Selve analysen er testet med 1,1,1 trichlorethan injektion, og optimal forasknings- og atomiserings temperatur blev fastlagt (se figur 3.1). Reproducerbarhed og detektionsgrænse udfra blind blev fundet til 2.7-5.2% på hhv. prøve (0.13 A-s) og standard (0.05 A-s) hhv. med en blind af 1,1,1 trichlorethanen på 0.011 A-s og en apparatur-detektionsgrænse på 0.003 A-s udfra variationen på 10 injektioner af blind, hvilket giver en detektionsgrænse på ca. 1 µg/l.

En ti-dobbelt ekstraktion af en prøve med et kobber indhold på ca. 40 µg/l udviser en RSD på 5.0% i spredning på hele analyse proceduren indenfor samme dag.



Figur 3.1: Optimering af grafitovns parametre til måling af kobber i 1,1,1-trichlorethan. Foraskning ved 1000 grC og atomisering ved 2300 grC er optimalt (størst signal med lavest spredning).

SLEW-2 certificeret reference materiale med en målværdi på 1.62 er fundet til 1.2-1.4 efter en 4x opkoncentrering. I betragtning af at detektionsgrænsen er ca. 1 µg/l er dette en acceptabel genfinding.

Standarderne 5-20 µg/l ekstraheres ligeledes med en 2x opkoncentrering (1 ml standard til 0.5 ml ekstraktionsmiddel), og disse findes indenfor 10% (normalt indenfor 5%) af målværdierne (10-40 µg/l).

Følsomheden var som for vandprøver med en karakteristisk masse (pg Cu for at opnå 1 % absorbans=0.0044 A-s) på 8-10 pg (Perkin Elmers målværdi for vandprøver er 8.5 pg). Dette svarer til at ca. 10 pg Cu på platformen, dvs. 10 µl af en 1 µg/l standard, giver et areal på 0.0044 A-s.

De testede cylindre 1-3 viste sig, som også forudsagt af Hempel, at give væsentlig lavere udludning end normale malinge. Dette medførte samtidigt, at de målte koncentrationer i havvandet viste sig at ligge langt under de normale koncentrationer i 1 times udludnings forsøgene, således at i stedet for 100 µg/l fandtes koncentrationer i størrelsesordenen 10-20 µg/l. Dette er stadig en faktor 10 over detektionsgrænsen, og med en standard kurve på 5-10-20-40 og 100 µg/l godt dækket ind af standardrækken.

Resultaterne angives som middelværdi af minimum 3 injektioner. Til tider er der foretaget flere ekstraktioner af hver prøve.

4 Resultater

Resultaterne af de enkelte test beskrives nedenfor. På grund af den korte tid til at udføre testene, samt problemer med at få kemikalier og teknisk udstyr frem i december har det ikke altid været mulig at teste under de optimale forsøgsbetingelser (f.eks. anvendelse af chelex-100 som ionbytter og til oprensning af saltvandet inden anvendelse i testopstillingen).

4.1 Testopstilling og kar

Til indkøring af filter og stabilisering af pH er der påfyldt 25 liter syntetisk havvand (se appendix A) en uge før selve testen er kørt. Derefter er pH justeret til 8.0 3 dage før selve testen, og derefter igen dagen før og på selve dagen før testens begyndelse. Samtidig er varmelegemet justeret til 23 °C, og min-max termometret anvendes til at overvåge variationen henover weekenden. Resultaterne for pH og temperatur er noteret i tabel 4.1.

Dato	Temperatur	pH	Bemærkning
15/12	24.8-25.2°C	-	Original indstilling af termostat
17/12	23°C		Før /efter pH justering, Termostat justeres
20/12	22.9-23.1°C	8.20 -8.02	Efter-justering af pH
21/12	22.7-23.1		1. test dag af cylindre
22/12	22.6-23.1	8.08 -7.91	
23/12	22.9-23.1	8.09 -7.99	3. test dag af cylindre
27/12	22.9-23.1	8.10	7. test dag af cylindre
4/1	22.9-23.3	8.10	14. test dag af cylindre

Tabel 4.1. Temperatur og pH målinger i opbevaringskarret under indkøring af filtre og testen.

For at teste selve udludningsopstillingen blev de 6 udludningsbeholdere fyldt med syntetisk havvand, og temperaturen i dem målt for at vurdere temperatur stabiliteten af de enkelte udludningsbeholdere.

Herudover blev en af de malede cylindre (nr. 4 med forventet lav kobberudludning) anvendt til at teste indflydelse af pH, temperatur, iltindhold og rotationshastighed af cylindrene. Alle disse forsøg blev udført med en elektronisk reguleret motor fra Heidolph, da test opstillingen ikke kunne laves færdig inden jul da motorer og plexiglas til at montere dem på først blev leveret d. 22 december. Dette begrænsede samtidigt væsentligt antallet af forsøg der kunne udføres.

Resultaterne af de første 5 tests er, at der ikke ser ud til at være forskel på forsøg 1,2,4 og 5 (samlet middelværdi/spredning er 10%), og kun pH 7.9 og høj temperatur skiller sig ud med næsten 10 µg/l eller 50%højere værdi (se tabel 4.2).

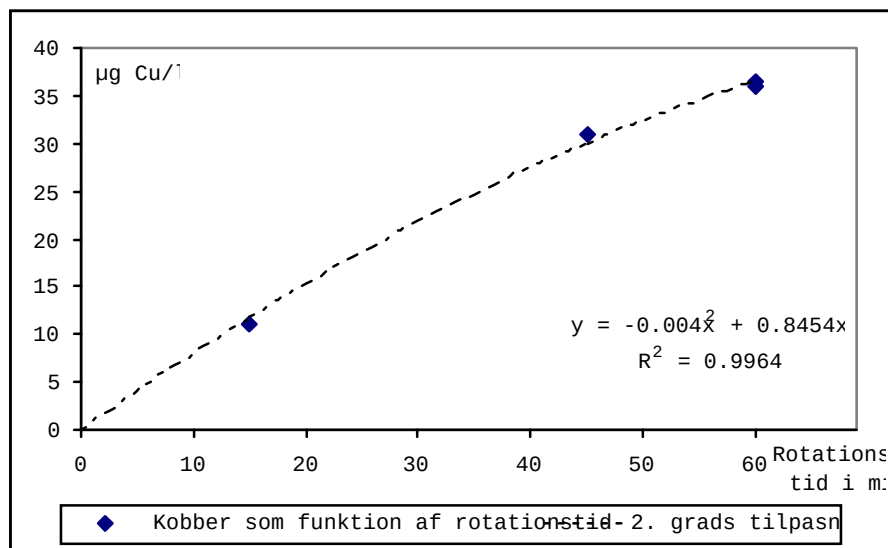
For den næste forsøgs række (test nr. 6-9), efter cylinder 4 har været i opbevaringskarret i 5 dage, skete et uheld under den første kørsel, hvor cylinderen skruede sig løs, så den gik på kanten af tanken. Dette kan være årsagen til det høje udludningsniveau for alle testene. Hvis det ikke er tilfældet, ser det ud til, at høj salinitet/temperatur giver ca. 50% højere resultater end afiltet/lidt sænket pH.

Test nr.	Dag	Salinitet	PH	T	Cu
1 (30 rpm)	2	33 psu	8.024	22.59-23.16°C	16.4 µg/l
2	2	33 psu	8.111	22.80-23.14°C	18.3 µg/l
3	2	33 psu	7.890	23.92-24.22°C	28.1 µg/l
4	3	33 psu	8.065	21.78-22.55°C	18.4 µg/l
5	3	32 psu	8.114	22.01-22.53°C	20.9 µg/l
6 ^s	8	34 psu	7.970	23.23-23.48°C	386 µg/l
7	8	34 psu	7.993	23.95-25.35°C	169 µg/l
8	8	33 psu	7.940	23.22-23.46°C	84.4 µg/l
9 (N ₂)	8	33 psu	7.998	23.02-23.48°C	63.9 µg/l

Tabel 4.2 Resultater af tests for fysisk/kemiske parametre, alle foretaget på cylinder 4..

§: Cylinderen skruede sig selv af og kan have skrabet mod siden af tanken

For en test cylinder (cylinder 3, dag 14) blev der udtaget 1 ml prøve 3 gange under udludningen, for at følge udludningen som funktion af tid for rotation i syntetisk havvand. Resultatet ses i figur 4.1



figur 4.1 Udludning som funtion af tid fra start af rotation af cylinder. Lineær regression giver en R^2 værdi på 0.98

4.2 7 dages Kobberudludning

De anvendte cylindre og udførslen afveg fra ISO 15181 på følgende punkter:

- 1 Cylindrene er udført i HDPE (High Density polyethylene) istedet for polycarbonat. Dette har betydning for stabiliteten af cylinderen, da HDPE er mere fleksibelt end polycarbonat. Der er dog ingen krav om at testcylinderen skal være polycarbonat, og HDPE beholdere er inerte og frigiver ikke kobber. Der blev ikke observeret problemer med cylindrene under 7-dages testen.
- 2 Cylindrene er ikke 65 ± 5 mm i diameter, men 71 mm. Dette kunne der være kompenseret for ved at køre med lavere rotationshastighed, men forskellen i hastighed igennem vandet er ca. 10% højere og tidligere forsøg med rotationshastigheden har ikke påvist særlig stor betydning af denne.
- 3 Der er ikke påført 100 μm maling på 2 af de 4 testede cylindre mallet med malingen med forventet lav kobberudludning (90-109.2 μm , se bilag 2). Det forventes ikke at give problemer i en 14-dages test, da kravet er at der er 50 μm tilbage efter endt test. Da cylindrene forventes testet over alle 6 uger er de ikke udmålt efter testen endnu. Der er dog ingen ”huller” i malingen på cylindrene efter 14 dage.
- 4 Første udludning blev startet direkte fra tør maling, ikke efter 24 timer i opbevaringskarret, af hensyn til at få gennemført forsøget indenfor tidsrammen, samt for at undgå at skulle køre prøver d. 24/12. De efterfølgende tests er kørt som om den første udludning er udført efter 24 timer i udludningskarret, ligesom beregningerne foretages som om dette var tilfældet.
- 5 Parametrene er ikke helt overholdt i opbevarelseskarret. Specielt er kobberindholdet overskredet efter 14 dage, ligesom pH generelt var tæt på den øvre grænse på 8.1.

Resultater fra udludningen er resumeret i tabel 4.1. Bemærk at pH og salinitet er målt efter udludningen for de individuelle beholdere, og temperaturen er målt med Testo reference termometer som min-max under hele kørslen (1 time).

Dag	Cylinder	T	pH	Salinitet	Kobber
1	1	22.94-23.22°C	8.046	33.055psu	16.8 $\mu\text{g/l}$
1	2	22.84-23.14°C	8.069	33.244psu	19.2 $\mu\text{g/l}$
1	3	22.92-23.19°C	8.044	33.062psu	18.8 $\mu\text{g/l}$
1	blind	22.44-23.05°C	8.054	33.354psu	11.6 $\mu\text{g/l}$
1	Opb.Kar	22.7-23.1°C	8.147	32.80 psu	0.4 $\mu\text{g/l}$
3	1	22.84-23.29°C	8.046	32.889psu	27.1 $\mu\text{g/l}$
3	2	22.95-23.20°C	8.054	32.925psu	34.3 $\mu\text{g/l}$
3	3	22.94-23.21°C	8.056	32.933psu	33.2 $\mu\text{g/l}$
3	blind	22.84-23.29°C	8.099	32.932psu	18.0 $\mu\text{g/l}$
3	Opb.Kar	22.6-23.1°C	8.085	-	6.5 $\mu\text{g/l}$

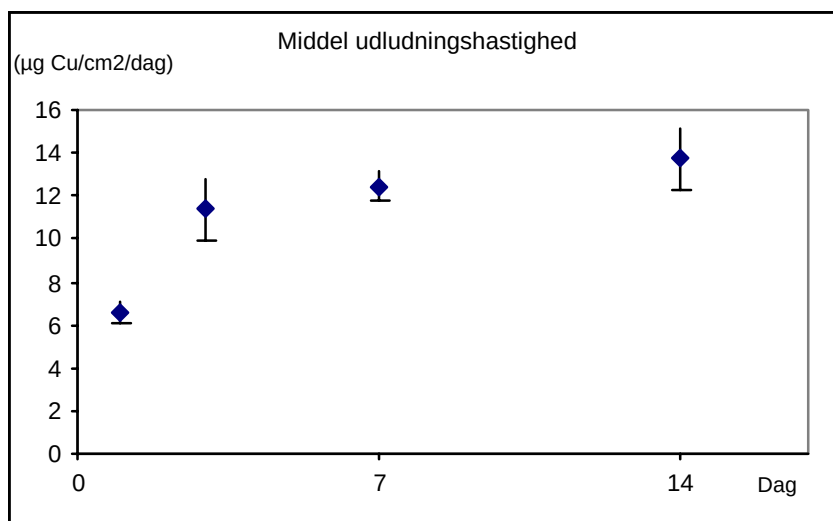
7	1	22.75-23.12°C	8.088	32.953psu	33.0 µg/l
7	2	22.92-23.33°C	8.092	33.006psu	33.9 µg/l
7	3	23.06-23.39°C	8.105	33.160psu	36.7 µg/l
7	blind	22.80-23.03°C	8.058	33.041psu	12.6 µg/l
7	Opb.Kar	22.9-23.1°C	8.102	33.790psu	48.8 µg/l
14	1	22.82-23.08	8.053	33.019psu	42.7 µg/l
14	2	22.98-23.20	8.024	33.085psu	35.2 µg/l
14	3	22.84-23.19	8.022	33.210psu	36.7 µg/l
14	blind	22.91-23.21	8.033	33.144psu	1 µg/l
14	Opb.Kar	22.9-23.3°C	8.091	33.667psu	220 µg/l

Tabel 4.1: Resultater af 7-dages testen. De tre cylindre udgør en triplikat analyse af malingen

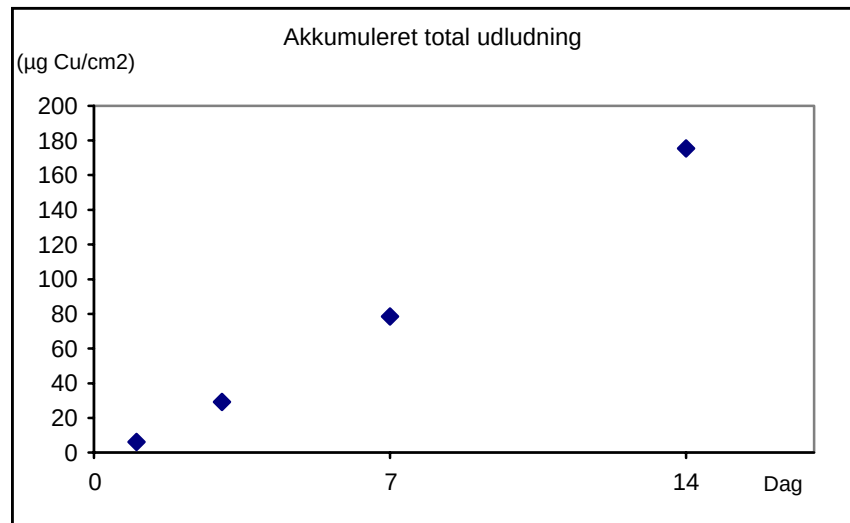
Der er målt blindværdi i havvandet, anvendt til testen, og dette ligger i området 0-6 µg/l. Enten bidrager blind cylinderen altså med kobber til test opstillingen, eller også findes en anden kilde – måske det kunstige havvand - som påvirker indholdet. Bemærk dog at blindcylinderen på dag 14 er fundet omkring detektionsgrænsen for analysen. Her blev udtaget prøver for hver 15 minutter i den time testen varer, og derefter kørt videre i yderligere 1 time, hvorefter kobberindholdet var 0. Der er ingen sikker forklaring på, hvorfor blind cylinderen gav niveauer på 12-18 µg/l de første 3 dage.

Niveauet på den 1. dag svarer til indholdet i test 1-5 (undtaget 3, se tabel 4.2). For udludningen på 7. dag findes værdier, der ligger på det halve af testcylinderen i forsøg 6-9, hvilket kunne tyde på at resultaterne af test 6-9 er påvirket af uheldet under 1. eksperiment på 8. dagen.

Omsat til udludningshastigheder findes 7, 11, 12 og 14 µg Cu/cm²/dag med en RSD% for de 3 cylindre på 6-12%. Beregnes en 14-dages kumulativ frigivelse fås 164 µg Cu/cm². Se figur 4.2 og 4.3 for en grafisk gengivelse af udludningsforsøget.



Figur 4.2 Middeludludningshastighed for de enkelte dage, med angivelse af spredningen indenfor de enkelte dage markeret



Figur 4.3 Akkumulerede totale udludning som funktion af dagen.

5 Metodiske problemer

Selvom princippet i kobberudludnings målingen er simpel, og rimeligt velkendt, er det i dette og andre projekter/arbejder demonstreret, at de samlede usikkerheder hurtigt kan blive ret store. Nedenfor gennemgås og estimeres indflydelsen af de enkelte dele (såvidt muligt) af et ISO 15181 eksperiment.

5.1 Testopstilling

De undersøgte problemer i testopstillingen er undersøgt indenfor grænserne af ISO 15181:

- 1 Temperatur
- 2 Salinitet
- 3 pH
- 4 Iltning
- 5 Rotationshastighed

Følgende problemer er ikke taget op

- 6 Tid for udludning
- 7 Malingstykkelsen
- 8 Strukturen af bemalingen
- 9 Forskellen mellem syntetisk og naturligt havvand
- 10 Naturlige temperaturer, saliniteter og hastigheder af skib i vandet
- 11 Indflydelse af det valgte testlaboratorium (interlaboratorie forskelle)

De udførte tests indikerer, at der kan forekomme forskelle på op til 50 % indenfor de grænser der sættes af ISO 15181 (fra en koncentration på 19 µg/l til 28 µg/l ved Temperatur på 22 °C, pH 8.1 og salinitet på 32 versus temperatur på 24 °C, pH 7.9).

De fundne variationer under 7- dages testen ligger indenfor grænserne angivet i ISO 15181. pH er dog generelt i den høje ende (ca. 8.05), hvilket sandsynligvis giver lidt for lave værdier.

De 3 første dage udviser cylinder 9 (blindprøve) forhøjede værdier, men på sidste analysedag (dag 14) giver blindprøven værdier omkring detektionsgrænsen. Der er ikke fundet nogen umiddelbar kilde til kontaminering af blind cylinderen, ligesom det virker usandsynligt, at det skulle være bidrag fra selve cylinder 9. Der er i beregningerne antaget, at blind cylindren gav 0 for alle dage.

Resultaterne med forhøjet salinitet samt af-iltning af prøven må formodes at være fejlbehæftede da afskrabning af malingen under det første forsøg på dagen sandsynligvis har påvirket disse undersøgelser.

5.2 Opbevarings beholder

De samme parametre som ændres i selve testopstillingen forekommer også i opbevaringskarret. Med simple midler (akvarievarmer med bimetall-føler) kan temperaturen holdes indenfor 0.4 °C, for de fleste dage endda indenfor 0.2 °C. Saliniteten skal justeres løbende pga. fordampning, og der skal ca. tilsættes ca. 500 ml milliporevand pr. uge for at fastholde 33 psu. I tidsperioden for dette forsøg blev temperatur og salinitet holdt indenfor grænserne angivet i ISO 15181.

Det sværeste er at styre pH, idet filtrene (sandsynligvis mest ionbytteren) ændrer pH, så der ca. skal tilsættes 10-20 ml 0.1 M HCl pr. dag, for at holde pH omkring de 8.0. I løbet af testperioden varierede pH fra 7.91 til 8.15 (hvor de lave værdi er målt umiddelbart efter syre tilsætningen). Syretilsætningen holder pH fast i ca. 2-3 timer, hvorefter den typisk er oppe på 8.05 (som i testopstillingen). Udover filtrene, kan også iltningen af vandet betyde en forrykkelse af pH via påvirkning af karbonatsystemet. Dette gør, at en bedre styring kræver konstant overvågning og automatisk dosering af syre.

For kobberindholdet i havvandet ses det, at ionbytteren sandsynligvis er mættet efter 7 dage, og at aktiv kul filteret ikke alene kan holde opbevaringskarret nede under 10 µg/l. Koncentrationen er fundet til 49 µg/l efter 7 dage og 220 µg/l efter 14 dage.

Afhængig af hvordan test og udludnings opstillingen er udført, vil man kunne sikre en god iltning af vandet. Det nemmeste er, at anvende veliltet vand, da dette kan opnås gennem filtersystemet ved at lade vandet ilte ved tilbageførslen.

Betydningen af "ældningen" af malingen i opbevaringskarret er ikke undersøgt nærmere, men normalt ændres udludningshastigheden drastisk over de første 14 dage, for derefter at stabiliseres. Det må derfor forventes, at dårlig styring af opbevaringskarret kan påvirke denne ældningsprocess, og måske give ikke-reproducerbare resultater de første 14 dage. Hvad der sker herefter kan ikke forudses.

5.3 Analytisk-kemiske problemer

Den anvendte analysemetode er kontrolleret ved ekstraktion af ti replikater fra en af udludnings prøverne, og detektionsgrænsen på 1µg/l er fastsat udfra injektion af ti blind prøver. Analyseusikkerheden på 5% står i rimeligt forhold til de øvrige usikkerheder.

Blindniveauet i det syntetiske havvand ligger omkring detektionsgrænsen, men som ekstra sikkerhedsforanstaltning kan det køres igennem en ionbytter (f.eks. chelex 100) inden pH og salinitets justering for at fjerne den sidste rest af kobber.

5.4 Kilder til usikkerhed i ISO 15181

Det er ikke muligt at opstille et færdigt usikkerhedsbudget for metoden med de udførte data. I det følgende er kilder til usikkerhederne i metoden forsøgt sat op, men pga. de få eksperimenter udført til afdækning af usikkerhederne i dette projekt er der mest tale om data fra Plymouth Universitetets undersøgelser. Bemærk at listen ikke nødvendigvis er fuldstændig.

Usikkerheder ved selve udludningen:

Parameter	Usikkerhed	Konc. sammenhæng
Tid for analysen	2% (60 ± 1 min)	Lineær
Volumen af saltvand	0.03% (1500 ± 0.45)	lineær
PH	30-50%	?
T	10%	?
Salinitet	10%	?
Rotationshastighed	60 ± 1 rpm	Lille indflydelse
Ekstraktion, afpipetering	0.6% ($2 \times 0.3\%$ på 0.5ml)	Uafhængig
Ekstraktionseffektivitet	5% (95-105%)	Uafhængig
Grafitovns analyse	3-6%	ca. 3% fra 5-100 $\mu\text{g/l}$

Usikkerheder ved opbevaring mellem udludningerne:

Parameter	Usikkerhed	Konc. sammenhæng
PH	30-50%	?
T	10%	?
Salinitet	10%	?
Gennemstrømnings-hastighed	Forventet lille indflydelse	Ingen forventet

6 Konklusion

6.1 Eksisterende information

ASTM metoden har været anvendt til TBT udludningsmålinger, og der er fundet problemer med de meget vide grænser for pH, salinitet og temperatur, da det kan påvirke målingerne med op til en faktor 2-3 at variere pH og temperatur (Tanaka og Youshikawa 1990). Stramninger i ISO metoden reducerer disse usikkerheder til 15-30% for akkumulerede udludningshastigheder og 30-80% for middel udludningshastigheden (Arias, 1999).

6.2 Denne undersøgelse

Effekter af pH og temperatur variation til ydergrænserne af ISO 15181's specifikationer er påvist som værende i størrelses ordenen 50%. På grund af en fejl under udførslen af test med forhøjede saliniteter og afiltning af test-havvand er resultaterne af disse ikke anvendelige (se afsnit 4.2 og tabel 4.2)

Udludnings forsøg af 3 cylindre i sekvens kan udføres med en reproducerbarhed på 6-12%. Af disse kan de ca. 5% henføres til analysen, hvilket vil give 5-10% fejl fra selve testopstillingen. Ved at anvende en parallel-prøvning af testcylindrene burde denne kunne nedbringes yderligere, idet alle cylindre så vil blive påvirket af samme temperatur variationer.

Udludningen over 14 dage er bestemt til $164\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Der kan være et problem med opbevaringskarrets indflydelse på udludningshastighederne, især i de første 14 dage, hvor malingsoverfladen "ældes".

6.3 Behov for inddragelse af ny viden

Sammenholdt med den viden, der er indsamlet i dette samt andre projekter omkring ISO 15181 guidelinen kan det ses, at de mest kritiske parametre ved udførslen af kobber udludnings bestemmelsen er præcis styring af pH fulgt af saliniteten og temperatur.

Der mangler viden om opbevarelseskarrets indflydelse på kort- og langtidsludningen fra de malede cylindre. Et styringssystem til fastholdelse af pH i opbevaringstanken, samt forsøg med to opbevaringstanke, til test af forskellige saliniteter, temperaturer og pH i selve opbevaringstanken bør testes. Interkalibreringen viste, at de enkelte laboratorier typisk holdt sig indenfor 12% i triplikat analyserne af cylindrene, men der var ingen

umiddelbar sammenhæng mellem de rapporterede grænser for pH, salinitet og temperatur og de rapporterede kobber udludningshastigheder.

Færdiggørelsen af systemet til parallel udludning vil give mulighed for bedre kontrol af de undersøgte fysisk/kemiske parametre. Med parallel systemet er der mulighed for at køre cylindre sideløbende med forskellige parametre af salinitet og pH.

For anvendelse af resultaterne af kobberudludningsforsøg i dansk område kunne det være interessant at se forskellene på ISO 15181 og et temperatur område på 10 °C med saltholdigheder mellem 8-35 psu, svarende til situationen i mange danske lystbådehavne omkring påske.

Måling i naturligt havvand, og tilsvarende opbevaring af cylindrene mellem målingerne i naturligt havvand (evt. direkte i en havn/fjord) kunne give bedre information om hvad der egentlig sker med en lystbåds bundmaling.

7 Referencer

7.1 Refererede kilder

S. Arias: Round robin test for antifouling paints, European Coatings Journal vol 03 (1999) s. 122-128.

A.S. Fisher og S.J. Hill: The development of a standardised leaching rate method for antifouling paint, Progress report 2, december 1995.

A.S. Fisher og S.J. Hill: The development of a standardised leaching rate method for antifouling paint, Progress report 3, maj 1996.

H. Tanaka og E. Youshikawa: Release rate of tributyltin from antifouling paints film in sea water. TBT Release rate research meeting working group, japan paint makers association. Maj 1990

ISO/FDIS 15181-1 Paints and varnishes – Determination of release rate of biocides from antifouling paint – Part 1: General method for extraction of copper and tinbased biocides. Juni 1999.

ISO/FDIS 15181-2 Paints and varnishes – Determination of release rate of biocides from antifouling paint – Part 1: Determination of copper ion concentration in the extract and release rate calculation. Juni 1999

ASTM D5108-90 Standard test method for organotin release rates of antifouling coating systems in seawater, februar 1991.

Dansk Standardiseringsråd: DS håndbog 21.1, Standarder for vand & Miljø. Fysiske og kemiske metoder bind 1. 1991.

S.C. Apte og A.M. Gunn: Rapid determination of copper, nickel lead and cadmium in small samples of estuarine and coastal waters by liquid/liquid extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, Analytica Chimica Acta, vol 193 (1987) s. 147-156

7.2 Anden litteratur

Foverskov S m.fl.: Bundmaling til skibe – et miljøproblem. TEMA-rapport fra DMU 30 (1999)

Madsen T m.fl. Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark. Miljøprojekt nr. 384, Miljø- og energiministeriet Miljøstyrelsen (1998)

Bilag 1: Instruktioner i maling og fremstilling af havvand

Fremstilling af havvand:

Opløsning A:

2777.9 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og

289.7 g CaCl_2

opløses i ca. 4 ltr milliporevand, fyld op til stregen i 5 ltrs målekolbe

Opløsning B:

347.3 g KCl

100.5 g NaHCO_3

13.6 g H_3BO_4

opløses i ca. 4 ltr milliporevand. Fyld op til stregen i 5 ltrs målekolbe.

Syntetisk havvand:

122.67 g NaCl

20.47 g vandfrit Na_2SO_4

opløses i 4-4.5 ltr vand. Under kraftig omrøring tilsættes 100 ml af opløsning A og 50 ml af opløsning B, og der fyldes op til stregen i 5 ltrs målekolbe.

Til 25 ltrs beholdere anvendes 613.35 g NaCl og 102.35 vandfrit Na_2SO_4 , som opløses i ca. 20 ltr. vand, hvorefter der tilsættes 500 ml af opløsning A og 250 ml af opløsning B under kraftig omrøring.

pH justeres efterfølgende til 8.0 ved tilsætning af 0.1 M HCl eller 0.1M NaHCO_3 .

Instruktion i maling af cylindre

Cylinder: Nalge 500 ml HDPE flaske, diameter 71mm eller Nalge centrifuge flaske, 290 ml diameter 60 mm

I en drejebænk rideses cylindren så man markerer øvre og nedre grænse for bemalingen (for en 71 mm cylinder 4.5 cms bælte (100.3cm^2), for en 60 mm cylinder et 5.3 cms bælte (99.9cm^2))

Cylindren rideses med et stykke sandpapir i roterende bevægelser i et bælte der svarer til mindst de 100cm^2 der skal bemales.

Derefter pudses støv af med en pensel, dyppet i propanol.

Cylindren vejes efter propanolen er fordampet.

Malertape (1.5 cm bred) påsættes bunden op til det nederste mærke, og over det øverste mærke. Derefter røres malingen op indtil den er fuldstændigt homogen, og derefter yderligere 30 sekunder. Bevæg rørepinden op igennem malingen for at løfte det tyktflydende nederste malingslag op i opløsningsmidlet ovenfor. Efter omrøring vil malingen være total opblandet i op til 20 minutter, indenfor hvilke målingen skal påføres.

Malingen påføres ved først at påføre et lag i rotationsretningen af cylindren (parallelt med bunden), derefter et lag vinkelret på bunden, og tilsidst endnu et lag parallelt med bunden. Efter en halv times tørring tages malertapen af.

Cylindren stilles til tørring ved rumtemperatur i 7 dage før anvendelse (kan transporteres efter ca. 5 timer).

Bilag 2: Beregning af lagtykkelse af maling på cylindre

Maling af cylindre og beregning af lagtykkelsen

HEMPELs skibsfarve-fabrik A/S stillede maling og faciliteter samt råd om malingen til rådighed. Således blev der d. 8/12 malet 8 cylindre på Hempels udviklingsafdeling i Lundtofte, cylindrene var mærket med nr. 1-8. Se bilag 1 for instruktion i maling af cylindrene.

Cylinder 1-4 blev påført maling BN 99129, med forventet lav udludning af kobber ($150\text{--}200\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ over 14 dage), og cylinder 5-8 blev påført maling lot nr. 6011154, med forventet høj udludning af kobber. Cylinder nr. 9 og 10 blev ridset, afrenset og påmonteret tape, men ikke malet og blev hele tiden opbevaret sammen med cylinder 1-8. Der blev ikke anvendt ”for ridsning” af cylinderen men tapen blev placeret ved brug af skydelære.

Vægten af cylindrene (med låg) før og efter bemaling, samt den beregnede lagtykkelse fremgår af nedenstående tabel:

ID	Vægt cylinder	Vægt bemalet	ρ	lagtykkelse	Bemærkning
1	54.875 g	58.052 g	2.909 g/cm^3	109.2 μm	Lav udludn.
2	56.510 g	59.530 g		103.8 μm	Lav udludn.
3	56.405 g	59.023 g		90.0 μm	Lav udludn.
4	56.310 g	59.080 g		95.2 μm	Lav udludn.
5	56.739 g	59.181 g	2.804 g/cm^3	87.1 μm	Høj udludn.
6	56.605 g	59.034 g		86.6 μm	Høj udludn.
7	56.171 g	58.454 g		81.4 μm	Høj udludn.
8	56.479 g	58.656 g		77.6 μm	Høj udludn.
9	56.565 g	56.571* g			Blind
10	56.169 g	56.175* g			Blind

* Vægt forøgelsen på cylinder 9 og 10 antages at være klister fra malertapen.

Lagtykkelsen beregnes efter flg. formel:

$$\text{Lagtykkelsen i } \mu\text{m} = (10000\text{ }\mu\text{m}/\text{cm} \cdot m [\text{g}]) / (\rho [\text{g}/\text{cm}^3] \cdot A [\text{cm}^2])$$

Hvor m er massen af maling på cylinderen, ρ er massefylden af malingen og A er det bemalede areal af cylinderen ($=100\text{ cm}^2$). De 10.000 er omregningsfaktoren fra cm ($1\text{ cm}=10\text{ mm}$) til μm ($1\mu\text{m}=10^{-3}\text{ mm}$).

Der var en forskel i viskositet af de to malinger, og den mere vandige maling på cylinder 5-8 har været sværere at få til at sætte sig. Samtidig antyder den faldende mængde, at penslen skal dyppes min. 5 gange pr. rotation, og at der ikke kan males hurtigt. Påføringerne skal foretages med rolige bevægelser over ca. 5 minutter, for at opnå en lagtykkelse på over $100\text{ }\mu\text{m}$.